ATTI

DELLA

ACCADEMIA GIOENIA

DI SCIENZE NATURALI

IN CATANIA

ANNO LXIX
1892-93

SERIE QUARTA

VOLUME V.

CATANIA
COI TIPI DI C. GALÀTOLA
1892.

ATTI

DELLA

ACCADEMIA GIOENIA

DI SCIENZE NATURALI

IN CATANIA

ANNO LXIX

1892 - 93

SERIE QUARTA

VOLUME V.

CATANIA

COI TIPI DI C. GALÀTOLA

1892.

CARICHE ACCADEMICHE

PER L'ANNO 1892-93

UFFICIO DI PRESIDENZA

ZURRIA Comm. Prof. GIUSEPPE — *Presidente*

TOMASELLI Comm. Prof. SALVATORE — *Vice Presidente*

BARTOLI Cav. Prof. ADOLFO — *Segretario Generale*

VICE-SEGRETARII

ARADAS Prof. SALVATORE — *Segretario della Sezione di Scienze naturali*

FICHERA Cav. Prof. FILADELFO — *Segretario della Sezione di Scienze fisico-matematiche.*

CONSIGLIO D'AMMINISTRAZIONE

SCIUTO-PATTI Cav. Prof. CARMELO

BERRETTA Cav. Uff. Prof. PAOLO

ARDINI Prof. D.r GIUSEPPE

ORSINI FARAONE Prof. D.r ANGELO

CAFICI Rev. P. GIOVANNI — *Cassiere.*

SOCII EFFETTIVI

1. **TORNABENE** cav. prof. FRANCESCO
2. **ZURRIA** comm. prof. GIUSEPPE
3. **CAFICI** rev. p. GIOVANNI
4. **BERRETTA** cav. uff. prof. PAOLO
5. **SCIUTO - PATTI** cav. prof. CARMELO
6. **ARDINI** prof. GIUSEPPE
7. **TOMASELLI** comm. prof. SALVATORE
8. **CLEMENTI** cav. uff. prof. GESUALDO
9. **ORSINI FARAONE** prof. ANGELO
10. **RONSISVALLE** cav. prof. MARIO
11. **BASILE** prof. GIOACHINO
12. **CAPPARELLI** prof. ANDREA
13. **MOLLAME** prof. VINCENZO
14. **ARADAS** prof. SALVATORE
15. **SANGIULIANO** Marchese ANTONINO
16. **GRASSI** prof. GIAMBATTISTA
17. **AMATO** prof. DOMENICO
18. **BARTOLI** cav. prof. ADOLFO
19. **UGHETTI** prof. GIAMBATTISTA
20. **FERRARI** cav. prof. PRIMO
21. **FICHERA** cav. prof. FILADELFO
22. **CHIZZONI** prof. FRANCESCO
23. **FELETTI** prof. RAIMONDO
24. **PENNACCHIETTI** prof. GIOVANNI
25. **PETRONE** cav. prof. ANGELO
26. **RICCÒ** cav. prof. ANNIBALE
27. **STRACCIATI** prof. ENRICO
28. **CHIARLEONI** prof. GIUSEPPE
29. **CURCI** prof. ANTONIO
30. **BUCCA** prof. LORENZO

Descrizione degli embrioni e delle larve della Filaria recondita (Grassi.)

MEMORIA
del D.r SALVATORE CALANDRUCCIO

Questi giovani nematodi sono stati scoperti nel *Pulex serraticeps* del cane e del gatto dal Prof. Grassi, il quale ne ha pubblicato un brevissimo cenno nel *Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde II Iahrgang, 1888, IV Bd. N. 20.*

Subito dopo che il Grassi annunciò la sua scoperta, il Sonsino (*Ricerche sugli ematozoi del cane. Atti della società toscana di Scienze naturali residente in Pisa Vol. X)* si affrettò a darne una descrizione estesa; purtroppo però questa descrizione è riuscita molto inesatta; invece di provare quanto il Prof. Grassi asseriva (che cioè i nematodi delle pulci rassomigliano perfettamente a quelli scoperti dal Manson nelle zanzare, e da lui riferiti alla Filaria Bancrofti), essa può servire a dimostrare proprio l' opposto. Evidentemente al Sonsino è sfuggito il terzo, il quarto e forse anche il primo stadio.

Perciò dietro consiglio del Prof. Grassi, ho rifatto lo studio dei nematodi in discorso.

Nel frattempo il Prof. Grassi ha provato che questi giovani nematodi appartengono ad una Filaria nuova (*Filaria recondita Grassi)*, la quale ha senza dubbio grande affinità con la Filaria Bancrofti; perciò essi acquistavano uno speciale valore inquantochè col loro studio si poteva sperare di completar quanto il Manson ha scoperto sul ciclo evolutivo della Filaria Bancrofti.

In questo mio lavoro darò prima alcune notizie generali sui giovani nematodi delle pulci, descriverò quindi i singoli stadii ed infine accennerò brevemente i caratteri della Filaria recondita, ba-

sandomi sull' unico esemplare che finora abbiamo potuto trovare.

La Filaria recondita è vivipara, gli embrioni che partorisce nuotano nel sangue, dove furono scoperti probabilmente da varî autori, ma descritti in modo da renderli riconoscibili per la prima volta da Lewis *(A report on the pathol significance of Nematods Haematozoa in Theindian annals of med. science n. XXXIV Juli 1875.)*

Questi embrioni, che il Grassi perciò denomina Ematozoi di Lewis, se vengono succhiati col sangue dalle pulci (I. stadio) passano nel loro intestino, ne attraversano le pareti, arrivano nella cavità addominale, invadono infine il corpo adiposo e vi entrano, occupando ciascuno una delle grandi cellule che lo compongono. Già quando sono giunti nella cavità addominale, cominciano a svilupparsi ulteriormente, e vanno avanti a svilupparsi quando stanno nel corpo adiposo (II stadio) (1). Più tardi entrano in muta-metamorfosi, e in questo stato escono fuori dalla cellula del corpo adiposo, la quale nel frattempo è diventata una sorta di cisti: restano così liberi di nuovo nella cavità addominale, dove completano la muta-metamorfosi. Di spesso abbandonano però la cellula prima di entrare nella muta-metamorfosi, che perciò s' inizia e si completa fuori di essa. (III stadio).

Più tardi ancora s' incistano (IV stadio), e così diventano capaci di trasformarsi in Filaria recondita.

Finora ho trovato questo IV stadio una sola volta; probabilmente perchè i giovani nematodi arrivino ad esso, occorre che le pulci vivano lungo tempo (ciò che in natura deve accadere di rado), e che la stagione sia molto calda; certo è che esso è necessario in quanto che soltanto con esso si spiegano i risultati nega-

(1) La cellula del corpo adiposo ingrandisce mano mano che la larva ingrandisce; il nucleo della cellula trovasi ben conservato anche quando la larva è già molto grande. È evidente che la larva stessa occupa la porzione quasi periferica del protoplasma cellulare: essa vi sta raggomitolata una o parecchie volte.

Qualche embrione può forse svilupparsi ulteriormente in larva (II, III e IV stadio) senza entrare nelle cellule.

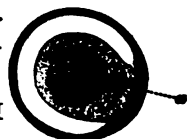



Fig. 14
Individuo al secondo stadio incapsulato in una cellula del corpo adiposo, *(a)* nucleo della cellula (oc. 3-ob. 4. K).

tivi costantemente ottenuti dal Prof. Grassi, dando a mangiare ai cani individui del III stadio, e si capisce ancora perchè la pulce del cane sia tanto comune e invece la filaria in discorso, specialmente al nord d' Italia sia rara, e manchi poi probabilmente nella Europa media e settentrionale.

In una stessa pulce si possono trovare tutti i varî stadî. Una sola pulce può ospitare per fino ottanta individui e più; qualche volta in una pulce si trovano assieme questi nematodi ed i cisticercoidi della Taenia cucumerina.

I nematodi, che formano oggetto di questo studio, si sviluppano anche nelle pulci dell' uomo (Calandruccio), e nelle zecche del cane (Calandruccio), queste ultime appartenenti al genere Rhipicephalus ed alla specie Rhipicephalus siculus Koch. Posso confermare quanto il Prof. Grassi ha già asserito che essi non si sviluppano affatto nei pidocchi dei cani: credo fermamente anch' io che l' osservazione del Sonsino, che li avrebbe trovati in pidocchi (prima giudicò questi pidocchi *Trichodectes* e poi *Haematopinus*) non sia attendibile; deve esser occorso a questo benemerito elmintologo un equivoco.

Ho fatte le mie osservazioni su embrioni e larve viventi messi nella soluzione indifferente di cloruro di sodio; ho fatto cessare i loro movimenti coi vapori di cloroformio: mi sono giovato molto della solita soluzione di acido acetico, e anche della soluzione osmico-acetica degli Hertwig.

PRIMO STADIO

Come già dissi, circolano nel sangue, ovvero si trovano nell' intestino della pulce.

Credo che quando giungono nella cavità addominale abbiano ancora perfettamente i caratteri che possedevano quando erano nell' intestino e nel sangue. Allorchè arrivano a penetrare nelle cel-

lule del corpo adiposo sono già certamente alquanto trasformati, vale a dire, è già cominciato il secondo stadio.

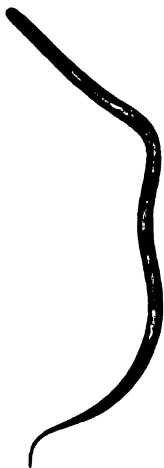



Fig. 1ª

Embrione al primo stadio (oc. 3-ob. 8. K.)

Fig. 2ª

Estremità posteriore d' un embrione al primo stadio (oc. 3-ob. 9. K.)

Sono in generale lunghi circa 280 μ e grossi 5 μ. Alcuni sono alquanto più grandi. Sono trasparentissimi. Il corpo è cilindrico; appena leggerissimamente assottigliato verso l' estremità anteriore, che termina ottusa; all'indietro gradualmente si assottiglia a punta molto fina, quasi a guisa di finissimo pelo, o meglio di una lesina a punta molto acuminata; posso brevemente dire che la coda è a forma di lesina (*pfriemenförmig* del Leuckart).

L' estremità anteriore può presentarsi alquanto dilatata, ciò accade appunto quando il nematode si attacca al vetrino coproggetti o portoggetti come ha già notato il Lewis. Aggiungerò, che oltre ad attaccarsi al vetro, esso si attacca anche alle pareti dei vasi sanguigni, che occorre perciò raschiare per poter trovare questi embrioni in abbondanza. Soltanto questa proprietà d' attaccarsi ai vetri lo distingue dagli embrioni della Filaria immitis.

L' organizzazione di questi embrioni è difficilissima a rilevarsi, sopratutto perchè le cellule sono enormemente piccole.

All' estremità anteriore notasi con sicurezza un tubillo a sezione ottica trasversale triquetra come quella dell' esofago di molti

nematodi; questo tubillo appare tapezzato internamente di cuticula. Esso indica certamente la parte anteriore dell' esofago.

Qualche volta negli embrioni, già liberi nel celoma, ma forse già di solito alquanto impiccoliti (vedi sotto), si vede anche una traccia evidente del resto dell' esofago e qualche cosa anche che accenna all' intestino chilifero ; sono indicate sì l' uno che l' altro da minime quantità di liquido che qua e là li tengono alquanto dilatati, producendo l' aspetto di lacune longitudinali piene di liquido. Qualche volta notasi un brevissimo intestino boccale.

Tutta la superficie del corpo è tapezzata da una finissima cuticula omogenea senza strie evidenti.

Nient' altro ho potuto distinguere con sicurezza.

I movimenti di questi embrioni sono vivacissimi, e sono i soliti guizzi già ben noti per gli embrioni di altre filarie.

SECONDO STADIO

Nel secondo e nel terzo stadio, come si usa, denominerò questi giovani nematodi larve, riserbando il nome di embrioni al primo stadio.

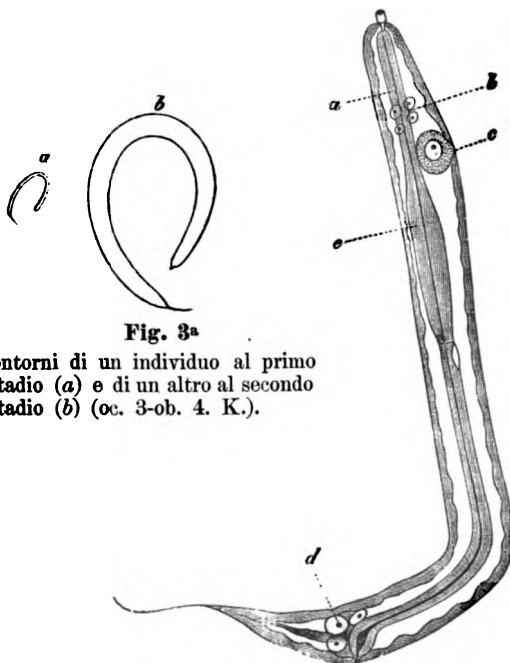



Fig. 3ª
Contorni di un individuo al primo stadio (*a*) e di un altro al secondo stadio (*b*) (oc. 3-ob. 4. K.).

Fig. 5ª
Estremità anteriore di un individuo al secondo stadio quasi alla massima lunghezza: (*a*) stomaco muscolare; (*b*) accenno del sistema nervoso; (*c*) ghiandola anteriore; (*e*) sbocco della ghiandola; (*d*) stomaco ghiandolare (oc. 3-ob. 8. K.).

Fig. 4ª
Individuo giovane del secondo stadio: (a) stomaco muscolare; (b) accenno del sistema nervoso; (c) ghiandola anteriore; (d) cellule nervose (?); (e) stomaco ghiandolare (oc. 3-ob. 8. K.).

Dapprima questi giovani nematodi si accorciano abbastanza quasi senza ingrossare, poi ingrossano senza ingrandire, poi tornano ad allungarsi, continuando ad ingrossare; arrivano così poco a poco ad una lunghezza massima di 770 μ con una grossezza massima di circa 31 μ (1).

Mano mano che l'animale ingrandisce le sue cellule diventano più evidenti.

Il corpo conserva la forma cilindrica, l' estremità anteriore resta alquanto assottigliata; da essa si diparte però una papilla quasi cilindrica ad estremità libera arrotondata e lunga circa 5 ovvero 6 μ. Essa è tapezzata di cuticula ispessita all' estremità libera, pare che sia ripiena di liquido, sicchè si direbbe in comunicazione con il celoma (vedi sotto).

La coda si modifica leggermente, quindi termina non più nettamente a lesina; si può dire che termina in una lesina a punta ottusa e molto corta, da questa punta si diparte una setola o spina cuticulare abbastanza lunga (circa 40 μ nelle larve del secondo stadio a massimo sviluppo).

L' animale si conserva molto trasparente.

Gli organi poco a poco vanno diventando evidenti. L' intestino, il celoma ed il sacco muscolocutaneo sono facilissimi a rilevarsi.

L' intestino si estende per tutto il corpo, tranne l' estremità posteriore.

L' apertura boccale corrisponde all' estremità anteriore, esiste già un brevissimo intestino cefalico (faringe in senso stretto; qui ed altrove adotto letteralmente la nomenclatura usata dal Leuckart, per evitare confusione), alla parte anteriore del quale noto degli ispessimenti cuticulari (due o più ?) che interpreto come dentelli.

È già accennata la distinzione dell' esofago in due parti (i così detti *stomaco muscolare (a)* e *ghiandolare (e)*), questo accenno è dato da ciò, che lo stomaco muscolare presentasi più assottigliato

(1) Gli individui lunghi appena 250 μ possono avere già una grossezza di 23 μ e mostrare tutti i caratteri della larva del secondo stadio al massimo sviluppo, presentando particolarmente molto sviluppata la ghiandola anteriore di cui parlerò più sotto.

dello stomaco ghiandolare; lo stomaco muscolare verso la sua metà presentasi alquanto meno ristretto. Lo stomaco muscolare è lungo presso a poco come lo stomaco ghiandolare. L' esofago si estende più o meno a seconda della varia lunghezza della larva; nelle più piccole è lungo meno di metà, nelle più lunghe più di metà della lunghezza totale dell' intestino.

L' intestino chilifero si presenta più stretto dello stomaco ghiandolare; un intestino posteriore con cuticula non è distinto. L' intestino prima di aprirsi nell' ano è di solito dilatato per la presenza di liquido. Qui di passaggio notisi che nutrimento solido (corpuscoli sanguigni, corpicciuoli adiposi etc.) non riscontransi mai in queste larve, come neppure negli embrioni e nelle larve degli stadii successivi; devesi ammetter perciò che embrioni e larve possono soltanto assumere liquidi.

L' ano corrisponde al punto in cui il corpo comincia ad assottigliarsi per assumere la figura di lesina (vedi sopra).

Nel sacco muscolocutaneo sono facilmente rilevabili la cuticula omogenea senza strie ed i mioblasti.

Subito dietro l' allargamento, che ho detto riscontrarsi alla parte media dello stomaco muscolare, notasi un accumolo di cellule, che è evidentemente l' accenno del sistema nervoso (*b*).

Alla fine dello stomaco muscolare, dallo stesso lato a cui corrisponde l' ano e quindi dal lato ventrale, notasi un leggiero rilievo della superficie del corpo, alla sommità di questo rilievo sta un forellino (*e* della fig. 5ª) a cui corrisponde una grande cellula piena di granuli. Evidentemente si tratta di una ghiandola unicellulare (*c*) (ghiandola anteriore) che versa il suo prodotto all' esterno. Potrebbe interpretarsi come vulva per la sua posizione, ma questa interpretazione viene contradetta dal fatto che si trova in tutti quanti gli individui che si esaminano.

Al livello dell' estremità anteriore dell' intestino medio notasi un corpo allungato, che da quanto si sa di già per gli altri nematodi, si può con sicurezza interpretare come l' accenno dell' apparato genitale. Questo corpo nelle larve del II stadio, giunte al

massimo sviluppo, è in generale lungo circa 16 e largo circa 6 μ.

In vicinanza all' apertura anale notansi parecchie grandi cellule che forse sono nervose (*d* della fig. 4ª).

L' animale in questo stadio non si muove che leggerissimamente, contorcendosi sopra se stesso; non lo vidi mai locomoversi.

Evidentemente il secondo stadio corrisponde a quello stadio della Filaria Bancrofti che il Manson denomina figura di salsiccia.

Quando la larva ha raggiunto il massimo sviluppo, facendo vivaci movimenti per aprirsi la via, giovandosi anche dalla papilla sopradescritta, esce dalla cellula trasformata, come sopra si disse, in cisti.

Subito subisce una muta accompagnata di metamorfosi parziale e probabilmente anche da istiolisi (1).

Fatto sta che diventano larve con caratteri del terzo stadio, aventi però le pareti del corpo (sacco muscolocutaneo) infarcite di una enorme quantità di vacuoli di varia grandezza (credo che questi vacuoli manchino nella parete intestinale). Queste larve

Fig. 11ª

Estremità posteriore di un individuo (passaggio del secondo al terzo stadio) (oc. 3-ob. 8. K.)

Fig. 12ª

Idem: estremità anteriore (oc. 3-ob. 8. K.)

hanno ancora la superficie del corpo rivestita di cuticula che vedesi più o meno raggrinzata o pieghettata: una lacuna ripiena di liquido separa questa cuticula dalla larva, che ha già acquistato la nuova cuticola.

(1) Non di rado le larve entrano in muta-metamorfosi, stando nella cisti.

TERZO STADIO

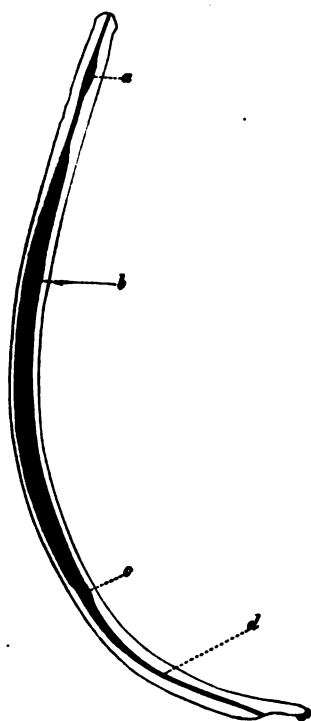



Fig. 6ª

Individuo al terzo stadio: (a) stomaco muscolare; (b) stomaco ghiandolare; (c) accenno degli organi genitali; (d) intestino chilifero (oc. 3-ob. 8. K.).

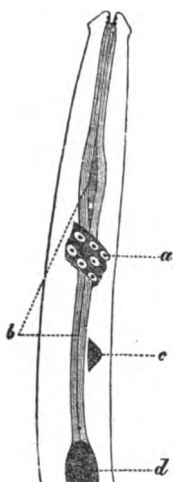



Fig. 7ª

Individuo al terzo stadio: (a) accenno del sistema nervoso; (b) stomaco muscolare; (c) ghiandola anteriore; (d) stomaco ghiandolare (oc. 3-ob. 10. K.).

Fig. 8ª

Apertura boccale colle quattro papille di un individuo al terzo stadio (oc. 3-ob. 10, K.).

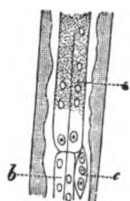



Fig. 18ª

Regione dove lo stomaco muscolare passa nell'intestino chilifero d'un individuo al terzo stadio: (a) stomaco muscolare; (b) intestino chilifero; (c) accenno degli organi genitali (oc. 3-ob. 8. K.).

Fig. 9ª

Estremità posteriore di un individuo al terzo stadio: (a) ano (oc. 3-ob. 8. K.).

Fig. 10ª

Estremità posteriore di un individuo al terzo stadio (oc. 3-ob. 8. K.).

La larva si libera di questa cuticula del secondo stadio e poco a poco i vacuoli scompaiono. Il corpo va allungandosi, può raggiungere una lunghezza di un millimetro e mezzo e, forse più, invece la sua grossezza massima non supera quello del secondo stadio, circa 31 μ. Supponendo divisi per il lungo il corpo in quattro parti, questa grossezza massima riscontrasi circa al terzo quarto della lunghezza del corpo. Andando da questo terzo quarto al secondo quarto e al primo, il corpo va leggermente assottigliandosi e finisce ottuso. Anche andando dal terzo al quarto quarto il corpo si assottiglia alquanto e finisce a lesina colla punta ottusa.

Torniamo all' estremità anteriore, che, come ho detto, è ottusa; vicinissimo ad essa notansi due leggiere prominenze : una ventrale e l' altra dorsale, terminante ciascuna in una piccolissima pa-

pilla. Per queste prominenze, siccome l' animale si presenta sempre di lato, come fanno moltissimi nematodi, pare che esista come una sorta di testa separata dal tronco per un colletto.

La papilla, in cui si prolungava l'estremità anteriore al secondo stadio, è scomparsa interamente.

L'estremità caudale porta tre papille: due dorsali ed una ventrale; essa termina in fina punta difficile a vedersi ed è più grande di ciascuna delle due dorsali: queste sono eguali fra di loro.

Esiste ancora, presso a poco come nel secondo stadio, l'accenno del sistema nervoso (*a* fig. 7ª), la ghiandola anteriore (*c* fig. 7ª), l'accenno degli organi genitali (*c* fig. 6ª) e le cellule nervose (?) preanali.

L'intestino presenta le seguenti differenziazioni. L'esofago (*a* e *b* fig. 6) occupa un po' più di due terzi della lunghezza totale dell'intestino; si può dire che lo stomaco ghiandolare si è enormemente allungato (ciò era già cominciato nel secondo stadio); esso è diventato lungo più del doppio dello stomaco muscolare.

Anche la cavità boccale è diventata più grande, mantiensi sempre però relativamente piccola, essa è rinforzata posteriormente da due (?) *ispessimenti cuticulari* (dentelli); questi ispessimenti appaiono come bastoncelli ispessiti alle estremità, qualche volta la porzione che riunisce le due estremità ispessite di ciascun bastoncello non è rilevabile, e allora i dentelli si giudicherebbero quattro e non due. Probabilmente questi dentelli del terzo stadio sono venuti a sostituire i due (?) dentelli che ho descritto al secondo stadio.

L'apertura boccale è circolare ed è alquanto più larga della cavità boccale. Attorno a questa apertura boccale notansi quattro minime papille disposte a croce; una dorsale, una ventrale e le altre due laterali. Pare che la faringe possa parzialmente estroflettersi.

Lo stomaco muscolare, un po' prima della sua metà, è alquanto rigonfiato (*a* fig. 6).

Lo stomaco ghiandolare ha evidentemente caratteri molto differenti di quelli dello stomaco muscolare, sicchè non si distingue

più soltanto perchè è più grosso (vedi secondo stadio) (*b* fig. 6).

La parete è formata di cellule molto granulose. In avanti si prolunga nello stomaco muscolare, gradualmente restringendosi; indietro nell'intestino medio restringendosi però pochissimo.

L'apertura anale è al solito posto.

L'accenno del sistema nervoso viene a trovarsi ancora dietro l'allargamento medio dello stomaco muscolare (*a* fig. 7), e sono già distinte cellule e fibre nervose.

La ghiandola, come (*c* fig. 7) nel secondo stadio, sta dietro l'accenno del sistema nervoso; nel secondo stadio però essa corrispondeva all'estremità posteriore dello stomaco muscolare, ora invece viene a trovarsi un poco più in avanti, ciò dimostra che lo stomaco muscolare si è ingrandito posteriormente, lo che viene provato anche dalla dilatazione dello stesso che non corrisponde più a metà della sua lunghezza, come nel secondo stadio, sibbene rilevasi prima della sua metà.

L'accenno dell'organo genitale si è allungato in confronto dello stadio precedente, ma punto ingrossato (*c* fig. 13).

La cuticula che riveste il corpo è molto sottile ed omogenea senza striature.

La larva, nello stadio or descritto, fa vivaci movimenti serpentini.

QUARTO STADIO.

Pur troppo di questo quarto stadio non ho potuto esaminare che un solo individuo.

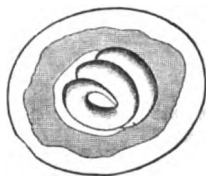



Fig. 15ª
Individuo al quarto stadio incistato (oc. 3-ob. 4. K.)

È incistato; forse la cisti è segregata dalla ghiandola anteriore.

È molto trasparente, cilindrico.

In questo stadio l' animale presentasi similissimo a quello precedente , soltanto si differenzia perchè è relativamente (circa 60 μ) più grosso , la cuticula si è ispessita , gli organi genitali si sono molto estesi e la coda , oltre alle tre papille , presenta altri rialzi più piccoli (tre altre papille ?)

Quindi in realtà questo quarto stadio si potrebbe descrivere insieme col terzo. L'ho distinto perchè è di molta importanza; secondo ogni verosimiglianza , soltanto quando è arrivata ad esso , la larva è capace di assumere i caratteri definitivi.

ADULTO

L'adulto ha grandissima somiglianza colla larva , per quanto posso desumere dall'unico individuo che finora conosciamo. Esso è lungo circa tre centimetri, grosso circa 168 μ ed è di sesso femminile.

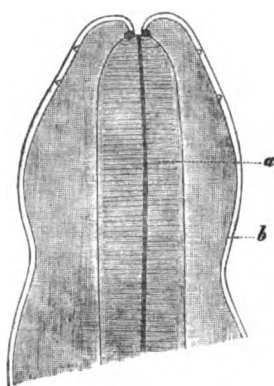



Fig. 16ª

Estremità anteriore dell' individuo adulto: (a) stomaco muscolare; (b) cuticula (oc. 3-ob. 8. K.).

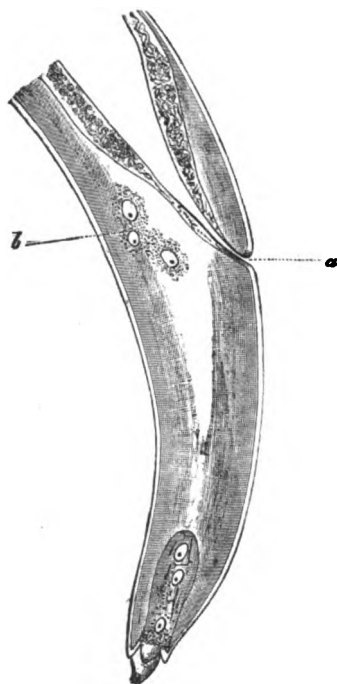



Fig. 17ª

Estremità posteriore dell' individuo adulto: (a) ano; (b) cellule nervose (oc. 3-ob. 8. K.).

Anteriormente s'assottiglia leggermente. L' estemità anteriore presenta almeno quattro piccolissime papille a breve distanza dalla apertura boccale.

Posteriormente l' animale si assottiglia più che anteriormente. L'estremità posteriore è ottusa e presenta le tre papille che ho descritte al terzo stadio relativamente di pochissimo ingrandite. Notansi oltre a ciò altri rialzi come al quarto stadio (papille minori ?)

L'esofago è lungo meno di due millimetri e mezzo. Lo stomaco muscolare è lungo circa 420 μ.

Lo stomaco ghiandolare è circa 1960 μ.

L'intestino boccale ha lume cilindrico ed è brevissimo (lungo circa 10 μ) e presenta al fondo due (?) dentelli corrispondenti a quelli delle larve del terzo stadio.

L'apertura anale è di poco discosta (circa 238 μ) dall' estremità posteriore.

Gli organi genitali sono costituiti da due tubi che riempiono gran parte del corpo, eccetto le estremità anteriore e posteriore. Questi tubi sono attorcigliati sopra se stessi e posteriormente sono anzi serpentini e con decorso molto complicato.

La vulva trovasi a circa 840 μ dalla apertura boccale. La vagina, impari e lunga, prima d'aprirsi all' esterno, presenta una speciale dilatazione.

I campi laterali sono molto estesi. La cuticula, che riveste tutta la superficie del corpo, è molto sottile (meno di 4 μ) omogenea, senza striature rilevabili.

In complesso l'animale è molto trasparente.

L'anello nervoso corrisponde presso a poco all' estremità posteriore dello stomaco muscolare. Anteriormente, rispetto all' apertura anale, notansi delle cellule probabilmente nervose (vedi secondo e terzo stadio).

CONCLUSIONE

La Filaria recondita del cane ha per ospite intermedio la pulce dell'uomo e del cane, inoltre più raramente le zecche del cane (Rhipicephalus siculus, Koch).

Finora non possediamo alcun carattere che valga a distinguere con sicurezza la Filaria recondita dalla Filaria Bancrofti. Probabilmente però quando troveremo il maschio della Filaria recondita, potremo stabilire che queste due Filarie costituiscono specie affini.

Il Manson ha avuto sottocchio tutti gli stadii della Filaria Bancrofti, eccetto l'ultimo, il quale si verificherà probabilmente di raro ed appena nei mesi estivi.

Ciò basterà probabilmente a spiegare come la Filaria Bancrofti sia limitata alla zona tropicale, non ostante che le zanzare siano diffuse ovunque.

Come ognuno può di leggieri concludere con questi nostri studî resta decisamente rischiarato il ciclo evolutivo della Filaria Bancrofti.

Le descrizioni date dal Manson, tranne quanto si riferisce alla forma esterna dei varî stadî, sono però difettosissime; non senza ragione fecero sospettare che invece di stadî differenti d'una medesima specie, il Manson avesse avuto sottocchi embrioni e larve di differenti specie. Questo sospetto non ha però più ragione a esser dopo i miei studi sulla *F. recondita.*

AGGIUNTA

In sulla fine dello scorso luglio le mie ricerche erano rivolte al sangue delle zanzare succhiato dall'uomo o dai vertebrati in luoghi malarici, allo scopo di verificare se i parassiti della malaria sopravvivessero e si moltiplicassero nel corpo di tali insetti.

Un giorno, con mia sorpresa, dilacerando l'addome d'una zanzara vi rinvenni parecchi giovani nematodi vivacissimi. Le zanzare erano state raccolte in una bettola presso la riva del Simeto alla Piana di Catania, e subito mi recai sul luogo portando meco il microscopio.

Non giovarono le preghiere, nè le promesse, nè l'offerta di denaro, perchè mi si permettesse l'esame d'una goccia di sangue della bettoliera e degli individui componenti la famiglia.

Potetti però esaminare molte zanzare prese sul luogo, e su ogni otto o dieci in media se ne trovava una infetta di embrioni e di larve di una specie di Filaria.

Dovetti fare molte preghiere per ottenere di esaminar il sangue degli animali vertebrati che vi erano per la casa.

Esaminai il sangue di un mulo, di due asini, di due gatti, di parecchi polli, di una cagna e di un cane, e con piacere nel sangue di quest' ultimo rinvenni numerosissimi embrioni d'una Filaria, che somigliavano a quelli della F. recondita, ma se ne distinguevano per un carattere speciale, e che credo sia molto importante , cioè guizzavano sotto il campo del microscopio senza punto attaccarsi al vetrino porta oggetti, come usa fare la F. recondita.

Supposi che potessero essere gli embrioni della F. immitis , ma ciò non è che una semplice supposizione , non avendo finora potuto ottenere il cane infetto, poichè il padrone chiede un prezzo altissimo.

La presenza d' embrioni di filaria nella zanzara mi fa nascere qualche dubbio sulla scoperta del Manson, riguardante il ciclo della Filaria Bancrofti ma di ciò in un altro lavoro.

Tornando al mio caso : non avendo trovato nel sangue degli altri vertebrati embrioni di Filaria eccetto che nel sol cane , devo riferire gli embrioni e le larve trovate nelle zanzare della suddetta bettola con molta probabilità a quelli del cane in discorso : cioè le zanzare, a mio parere, si infettavano, succhiando il sangue del cane filaroso.

Catania, 20 maggio 1892.

Memoria II.

Contributo alla teoria dell'elettrolisi colle correnti alternanti

DEL

Dott. RICCARDO MALAGOLI

1. Il fenomeno della elettrolisi colle correnti alternanti è senza dubbio alquanto complesso, specialmente affrontandolo nel campo sperimentale. Le azioni secondarie che nascono fra i componenti dell' elettrolito, e quelle che essi esercitino sugli elettrodi del voltametro in cui l'elettrolisi si vuol compiere, danno luogo a nuovi fenomeni che si sovrappongono all' elettrolisi e ne rendono più faticoso lo studio.

Esistono dei composti (le soluzioni specialmente) per cui si ha un annerimento inevitabile delle lamine del voltametro, che aumenta colla sua natura porosa la superficie degli elettrodi, modifica la resistenza del voltametro, falsando ogni ricerca. Vi sono alcuni casi in cui la decomposizione si effettua regolarmente, altri in cui collo stesso elettrolite e cogli stessi elettrodi non si ottiene traccia di decomposizione.

Di tutte queste singolarità dà conto una Memoria del Dott. Guglielmo Mengarini che può ritenersi come fondamentale in questa questione (1). Egli passa prima in accurata rassegna le varie spiegazioni di questi fenomeni finora tentate dai pochi sperimentatori che li osservarono, e gli riesce di trovarle tutte in difetto coi resultati delle esperienze ch'egli ha istituito.

Egli enuncia poi le leggi che ha trovato fino dal 1885 sperimentando con correnti dirette rese alternate coll' impiego di commutatori ruotanti, ma ad esse non attribuì valore se non dopo

(1) Atti della R. Accademia dei Lincei, Serie 4ª, vol. VI—1890 Pag. 549—The electrician—July 1891.

averle verificate più tardi coll' impiego di correnti alternanti delle quali poteva variare il periodo e l'intensità massima.

Esse sono:

I. " La quantità di elettrolite decomposto dalle correnti alter-
" nanti è sempre minore di quella decomposta da correnti dirette
" di pari intensità e dipende dalla densità della corrente sopra gli
" elettrodi; quanto maggiore è la densità della corrente, tanto mag-
" giore è la quantità di elettrolite decomposto.

II. " Vi esiste una densità di corrente limite al disotto della
" quale non vedesi apparire la decomposizione elettrolitica. Questa
" densità limite è diversa per diversi elettroliti e per diversi corpi
" che costituiscono gli elettrodi.

III. " La quantità di elettrolite decomposta diminuisce col cre-
" scere del numero delle alternazioni della corrente.

IV. " Vi è un numero di alternazioni limite al di là del quale non si ottiene più decomposizione. „

Queste leggi rappresentano la generalità del fenomeno che presenta l'elettrolisi colle correnti alternanti. Esse debbono venire completate collo stabilire il modo di variazione delle singole grandezze che concorrono a determinare la quantità di elettrolite decomposto.

Il Mengarini trova poi che la fase della differenza di potenziale ai poli del voltametro deve essere spostata rispetto a quella dell' intensità e con eleganti esperimenti può misurare la grandezza di questo spostamento. Egli può così enunciare una teoria, molto semplice del fenomeno, e che credo di poter compendiare brevemente col dire che il fenomeno dell' elettrolisi con le correnti alternanti segue in ogni fase della corrente polarizzante le stesse leggi della elettrolisi con correnti continue, tenendo conto opportunamente che al principio d' ogni fase della corrente il voltametro ha una polarizzazione iniziale, quale gli fu conferita dalla corrente stessa nelle fasi precedenti. Ciò torna ben naturale quando si ponga mente al fatto che la possibilità dell' elettrolisi con correnti continue è sottoposta essa pure alla legge della densità di corrente,

e che si richiede un certo valore per la polarizzazione del voltametro, perchè il fenomeno possa stabilirsi in modo visibile.

Risulta allora per la prima legge dell' elettrolisi a corrente continua come la quantità di elettrolite che si può raccogliere decomposto, debba ritenersi proporzionale alla quantità di elettricità che attraversa il voltametro quando la polarizzazione avendo raggiunto il valore necessario alla produzione della elettrolisi, rimane stazionaria nel voltametro, durante un certo intervallo di ogni fase della corrente alternante.

2. Prima di mettermi allo studio di questo argomento ho voluto ripetere le esperienze del Mengarini per vedere se le sue leggi erano senz' altro verificate. Mancando di una dinamo a correnti alternanti ho dovuto servirmi di quattro accumulatori Gadot, la cui corrente era resa alternata da un girotropo Gruel (1) messo in rotazione da un motore elettrico animato da altro accumulatore.

Ho verificato così oltrechè le leggi del Mengarini anche la maggior parte delle anomalie che presentano questi fenomeni e che sono dallo stesso indicate, tra cui l' annerimento degli elettrodi allorchè l'elettrolito sia una soluzione.

3. Le esperienze fatte dal Mengarini per confermare la sua teoria e i fatti singolari da lui trovati, sono basate sopra l' impiego della corrente alternante derivata dal circuito secondario di un trasformatore Zipernowsky, Déri, Blàthy, o da alternatore Ganz a numero d' alternazioni variabile (2).

Egli suppone inoltre che l' andamento della corrente alternante sia perfettamente sinusoidale e che ponendo in serie col voltametro una grande resistenza priva di induzione propria l' influenza del voltametro sopra l' andamento della corrente sia così piccola da poter essere trascurata.

Il Prof. G. B. Favero in un recente lavoro (3) prende ad esa-

(1) Wiedemann—Die Lehre von der Elektricität. Bd. 1. pag. 309.

(2) Mem. cit. pag. 551.

(3) Atti della R.ª Accademia dei Lincei—Serie 4ª. Vol. VII, 1890—pag. 110.

minare se i risultati ottenuti dal Mengarini e le sue conchiusioni si possano ritenere valide anche se la forza elettromotrice della dinamo si discosti dalla forma sinusoidale, ed anche nel caso più generale se la forza elettromotrice della dinamo sia una funzione qualunque dispari del tempo.

Esamina perciò gli effetti della polarizzazione del voltametro sull' andamento della intensità della corrente, ed i suoi calcoli sono simili a quelli di Kohlrausch esposti in una notevole Memoria. (1)

Poichè Kohlrausch si propose di trovare la polarizzazione di un voltametro percorso dalle correnti alternanti di una magneto-elettrica, e per interpretare le letture di un elettrodinamometro che sono proporzionali a:

$$\frac{1}{T}\int_0^{\tau} i^2 dt$$

gli occorre l' intensità della corrente che ricava dalla:

$$Ri = \frac{ab}{T}\,\text{sen}\,\frac{\pi t}{T} - c\,\frac{di}{dt} - P\int_0^{t} i dt$$

dove R è la resistenza ohmica del circuito.

Derivandola infatti si ha:

$$c\,\frac{d^2 i}{dt^2} + R\,\frac{di}{dt} + Pi = \frac{ab\pi}{T^2}\cos^2\frac{\pi t}{T}$$

il cui integrale trascurando termini evanescenti col tempo, e ponendo:

$$\varphi = \frac{T}{\pi}\,\text{arcotg}\,\frac{1}{R}\left(P\,\frac{T}{\pi} - c\,\frac{\pi}{T}\right)$$

ha la forma:

$$i = \frac{ab}{RT}\cos\frac{\pi\varphi}{T}\,\text{sen}\,\frac{\pi(t+\varphi)}{T}$$

(1) Poggendorff Annalen. Bd. CXLVIII pag. 143.

Il metodo seguito dal Favero ha una sensibile differenza analitica da quello di Kohlrausch, la quale suppone una circostanza sperimentale che è utile notare. Mentre Kohlrausch nel calcolo ora riferito intende che il voltametro sia inserito nel circuito avanti di porre in movimento la dinamo, quello del Prof. Favero ricavando i dalla:

$$Ri = A \text{ sen } \frac{\pi t}{T} - P \int_0^t i dt$$

esige che la corrente abbia assunto il suo andamento normale coll' effetto dell' induzione, prima che il voltametro resti polarizzato.

Questa condizione sarà sperimentalmente verificata se la dinamo essendo posta in azione senza che il voltametro sia inserito nel circuito, questo si intenda istantaneamente sostituito ad un tratto di circuito di pari resistenza, al momento in cui la corrente della dinamo passava per lo zero.

Seguirò anch' io questa ipotesi, come quella che è più indicata per le applicazioni cui fosse chiamata l' elettrolisi nelle misure delle correnti alternanti.

Il Mengarini nell' illustrare la teoria proposta considera le variazioni di densità di corrente sugli elettrodi, senza porre in modo speciale in evidenza la variazione della superficie degli elettrodi. Egli fa uso infatti della formola del Kohlrausch (1) per rappresentare la grandezza della polarizzazione:

$$p = P \int_0^t idt$$

Il Favero segue anch'egli tale formola per esprimere la polarizzazione del voltametro. Ma, come sarà dimostrato più oltre, la formola del Kohlrausch vale solo per assai piccole polarizzazioni,

(1) Kohlransch—Mem. cit. pag. 147.

tali cioè che $\frac{p^2}{5}$ sia trascurabile. Per questo fatto si vede come già sarebbe ristretto il campo in cui reggono i risultati del Favero essendo noto che il maggior numero degli elettroliti richiede che il voltametro abbia una polarizzazione superiore a un volt; ma se anche esistessero elettroliti per i quali il voltametro richieda polarizzazioni tanto piccole che la formola di Kohlrausch possa adoperarsi i calcoli del Favero ammettono che la polarizzazione possa crescere allora anche al di sopra del massimo, ciò che effettivamente non ha luogo.

Per quest'ultima ragione specialmente si comprende come non sia attendibile alcuna deduzione che sia basata sui calcoli del Prof. Favero, anche quando l'elettrolito richieda polarità assai piccola nel voltametro perchè lo sviluppo elettrolitico sia possibile.

4. Fino dal 1863 il Crova pubblicò una memoria (1) sopra le esperienze da lui stabilite per cercare le leggi che regolano la polarizzazione di un voltametro. Come espressione dei suoi resultati dà una formola costituita da due termini, di cui il primo è una costante (che sarebbe stato il massimo di polarità del voltametro) e il secondo è una potenza di base e con esponente negativo contenente l'intensità della corrente. Però non fa che un breve cenno dell'influenza esercitata dalla superficie degli elettrodi (2) ove si propone di approfondire meglio la quistione con nuovi studî. Ma le ricerche fatte non mi hanno portato a conoscere alcun altro lavoro del Crova su questo argomento.

Il professore Adolfo Bartoli nel 1880 ha studiato di nuovo la questione (3) mandando in un voltametro delle correnti di intensità conosciuta per brevi intervalli di tempo determinati e misurati a mezzo dell'interruttore del Felici, opportunamente adattato alle sue esperienze.

---

(1) Annales de Chimie et Physique Vol. 68, Serie 3ª pag. 409.

(2) Crova l. c. pag. 437 e 438.

(3) Nuovo cimento, Serie 3ª, Vol. 7 pag. 234.
Atti della R. Accademia dei Lincei Vol. VIII, 1880, Pag. 79—Beiblätter. Bd IV, pag. 794.

Come espressione delle leggi che regolano questo fenomeno egli dà la formola :

$$(1) \qquad p = A\left(1 - 10^{-\frac{B}{60s}\cdot\int_0^t idt}\right)$$

nella quale A, B, sono costanti; s rappresenta la superficie della sola faccia interna degli uguali elettrodi, le cui facce esterne erano ricoperte come i fili di sostanza isolante.

Le costanti A, B, sono molto ben note per alcuni elettroliti e se l'intensità della corrente è espressa in milionesimi di unità Iacobi e la forza elettromotrice è in Daniell, quando la superficie degli elettrodi variò da 25 mm.^{2} fino a 2600, per un elettrolito costituito da acqua e acido solforico a 1/5 i valori ottenuti dal Bartoli sono :

S	A	B
25	2.06	8,43700
100	2.00	8,37500
400	2.00	8,34800
1000	2.01	8,33125
2600	1.95	8,45000

Il valore di queste costanti è indipendente dalla forma degli elettrodi e dal loro spessore a parità di superficie. La natura degli elettrodi non ha alcuna influenza su queste costanti purchè essi siano inattacabili dall'elettrolite e dai prodotti della sua decomposizione, e purchè non siano porosi, giacchè in tal caso la loro superficie sarebbe difficilmente apprezzabile.

La temperatura a cui si opera, e che fu spinta fino a 250° non determina alcuna variazione nei risultati.

Il Bartoli si occupò anche del caso in cui la superficie degli elettrodi sia diversa e dimostrò (1) che la forza elettromotrice di " polarità prodotta dal passaggio di una determinata quantità di

(1) Bartoli l. c. pag. 269.

" elettricità per un voltametro ad elettrodi inattaccabili e di super-
" ficie quanto si vuole differente, è uguale alla somma delle forze
" elettromotrici di polarità dell'elettrodo positivo e dell' elettrodo
" negativo. „ Queste polarità erano misurate chiudendo successivamente ciascuno degli elettrodi con due eguali elettrodi scarichi immersi nello stesso elettrolito.

Indicando con s_1 e s_2 le due superficie, e con p_1 e p_2 le due predette polarità per cui:

$$p = p_1 + p_2$$

si ha:

$$(2) \quad p = \frac{A}{2}\left(1 - 10^{-\frac{B}{s_1} q}\right) + \frac{A}{2}\left(1 - 10^{-\frac{B}{s_2} q}\right) \text{ con } q = \frac{1}{60}\int_0^t idt$$

Variando gli elettroliti, furono verificate le stesse leggi e i valori di A, B erano differenti. Però il prodotto AB si mantiene costante.

Notiamo ora come per le applicazioni attuali interessando anche il segno della polarizzazione oltrechè la sua grandezza, dovremo ritenere negative le espressioni del Prof. Bartoli intendendo i sia positiva. (*)

L'espressione (1) tenuto conto di questa mutazione di segno può scriversi sotto la forma seguente:

$$\log\left(1 + \frac{p}{A}\right) = \frac{-B}{60s \log e} \int_0^t idt$$

Sostituendo al primo membro il suo sviluppo in serie, ed arrestandoci al primo termine si ha:

$$p = \frac{-AB}{60s \log e} \int_0^t idt$$

(*) A proposito dei lavori del Prof. Bartoli sulla polarizzazione e sulla elettrolisi, debbo notare come la sua Memoria *sulla corrente residua* pubblicata nel Nuovo Cimento, 3.ª Serie Tomo XI, il Maggio 1882, e riprodotta in sunto nei giornali stranieri, contiene una discussione interessante della ipotesi di Clausuis sulla natura degli elettroliti, coll'intendimento di renderla conforme ai dati della esperienza. Arrenius non cita mai questo lavoro, sebbene esso abbia la priorità di qualche anno, e segni un passo notevole verso la sua teoria.

che è una formola cui accenna Kohlransch (1) formola approssimata per eccesso a meno di $\frac{p^2}{2A}$ giacchè la serie logaritmica ha segni alternati.

Di questa formola ci sembra utile parlare e stabilirne il coefficiente perchè essa è molto indicata per lo studio di piccole polarizzazioni.

Rammentando che :

$$1,12 \text{ Volt} = \text{Daniell}$$
$$\text{ampère} = 10,60 \text{ Iacobi}$$

e :

$$\log e = 0,434$$

i valori di A e B per rapporto ad un elettrolito formato da H^2SO^4 in acqua distillata a $^1/_5$ risultano rispettivamente :

$$A = 2,2445 ; \quad B = 88,91545$$

se le polarizzazioni sono contate in volt, e l'intensità di corrente si considera in milionesimi di ampère.

Cosicchè la formola del Kohlrausch in cui la superficie si intenda misurata in mm^2 e contata sull'unica faccia di ciascuno degli uguali elettrodi, che s'intende in contatto col liquido, diventa:

$$p = - \frac{7,66}{s} \int_0^t idt$$

e l'errore che si commette sul valore di p che essa determina è certamente minore di :

$$\frac{p^2}{4,48}$$

Circa al caso delle superficie differenti, rammentando il segno che dobbiamo attribuire alla polarizzazione si ha analogamente :

$$\log \left(1 + \frac{2p_1}{A}\right) \left(1 + \frac{2p_2}{A}\right) = \frac{-B}{60 \log e} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2}\right) \int_0^t idt$$

(1) Kohlrausch, Mem. cit. pag. 147.

Sviluppando i logaritmi in serie ed arrestandoci alle prime potenze si ha:

$$p = -\frac{AB}{120 \log e}\left(\frac{1}{s_1}+\frac{1}{s_2}\right)\int_0^t idt$$

e l'errore che si commette è minore del limite predetto.

Questa formola altro non è che quella stessa del Kohlrausch estesa al caso di elettrodi differenti, e ad essa si riduce nel caso di $S_1 = S_2$.

Rammentando ora le proprietà dimostrate dal Bartoli relative alla sua formola della polarizzazione potremo affermare che per la misura di piccole polarizzazioni, tali cioè che risulti trascurabile la quantità:

$$\frac{p^2}{4,48}$$

ci possiamo servire della formola:

$$p = -3,84\left(\frac{1}{s_1}+\frac{1}{s_2}\right)\int_0^t idt$$

dove i s'intende in milionesimi di ampère; p in volt, s_1, s_2 sono le superficie degli elettrodi inattaccabili dall'elettrolito e dai suoi elementi, e la formola resta la stessa per qualsivoglia elettrolito, per qualunque forma o natura degli elettrodi purchè nè porosi, nè attaccabili qualunque sia la temperatura alla quale si opera.

A proposito di queste costanti notiamo che se l'intensità è in milionesimi ampère e la forza elettromotrice in volt, abbiamo trovato:

7, 66

mentre dalle determinazioni di Kohlrausch si ricava (1).

7, 63

valore per verità ben poco diverso se si tien conto del metodo affatto differente adoperato dagli sperimentatori e delle differenti for-

(1) MENGARINI, Memoria citata pag. 567.

mole da essi assunte a rappresentare le leggi della polarizzazione di un voltametro.

Ritenendo per ragioni facili a comprendersi come migliore la costante del Bartoli, la quantità di elettricità necessaria per produrre la polarizzazione di un volt in un voltametro a superficie eguali e di 1 mm^2 sarà data da:

$$\frac{10^{-6}}{7.66}$$

e allora la quantità di idrogeno depositato su uno degli elettrodi sarà naturalmente :

$$gr.\ \frac{0.00001038}{7.66}\ 10^{-6} = mgr.\ 13.10^{-10}$$

che è appunto quanto si dedusse colla costante di Kohlrausch (1).

5. Gli studi sull'elettrolisi che formano l'oggetto della presente Memoria, richiedono che si considerino polarizzazioni assai grandi, vicine ed uguali, cioè al massimo cui si può arrivare.

La formola del Bartoli fu determinata studiando di preferenza le piccole polarizzazioni.

Si vede infatti come le maggiori differenze fra i valori di polarizzazioni misurati dall'esperienza e quelli calcolati colla formola corrispondono alle più forti polarizzazioni (2) e anzi costantemente si verifica che i valori calcolati per polarizzazioni prossime al massimo sono tutte superiori a quelle che forniva l' osservazione.

È vero però che mentre la formola suppone che non vi sia alcuna dissipazione di polarità durante la carica del voltametro e la determinazione della bussola, questa se pure si farà sentire avuto riguardo al breve tempo impiegato e alla solerzia dello sperimentatore, dovrà influire maggiormente e nel senso suddetto per le più forti polarizzazioni.

---

(1) Wiedemann. Die lehre der Elek II, pag. 750.

(2) Bartoli. Memoria citata pag. 251 e seguenti.

Tali differenze però non risultarono mai superiori a 0,04 volt anche in grande prossimità del massimo.

6. Se sopra un asse orizzontale si intendono contati i tempi, e con ordinate ortogonali si indicano i valori corrispondenti della polarizzazione, calcolati colla formola del Bartoli, si vede come l'andamento della polarizzazione elevandosi da principio con andamento poco diverso dal rettilineo (come vorrebbe la formola di Kohlrausch) se ne stacca per avvicinarsi indefinitamente alla parallela all' asse dei tempi ad una distanza eguale a A. Tale curva ricorda la curva caratteristica della forza elettromotrice di una dinamo a corrente diretta. Questa retta parallela alla distanza A che è un assintoto della curva rappresenta il massimo di polarizzazione che secondo la formola di Bartoli assumerebbe il voltametro dopo l'infinità del tempo.

Ma considerando questa formola nel campo sperimentale allorchè si tratti di considerevoli quantità di elettricità mandata nel voltametro, si comprende come allorchè il termine:

$$A\,10^{-\frac{B}{s}\int_0^t Idt}$$

abbia raggiunto il valore 0, 05 (limite degli errori sperimentali del Bartoli) dovremo fisicamente ritenere che la polarizzazione abbia raggiunto il suo massimo, e dall' istante τ cui corrisponde questo fatto la polarizzazione assuma l' andamento esattamente parallelo all' asse dei tempi e coincida coll' assintoto predetto.

Se fossero note per dirette esperienze (il che non mi è riuscito di rintracciare) le quantità q di elettricità che sono necessarie perchè un voltametro con particolare elettrolito assuma il massimo di polarizzazione dall' equazione:

$$\int_0^\tau Idt = sq$$

si potrebbe determinare l' istante in cui cessando l' elettricità di dar

luogo alla differenza di potenziale, essa produce lo sviluppo elettrolitico visibile.

In tale mancanza potremo supplire senza però pretendere una grande esattezza colla relazione:

$$A \,.\, 10^{-\frac{B}{s}\int_0^\tau Idt} = 5 \,.\, 10^{-2}$$

ossia:

$$\int_0^\tau Idt = \frac{s}{B}\left(2 + \log\frac{A}{5}\right)$$

7. Da quanto precede risultando che il valore della costante A, come fa comprendere anche il Bartoli è il massimo della polarizzazione che il voltametro può assumere e che il prodotto AB si mantiene costante ed uguale a 7,918, quando misurando la polarizzazione in volt, si consideri l' intensità in milionesimi d' ampère si potranno agevolmente dedurre i valori di A e B dalla estesa serie di valori nuovamente determinati dal Le Blanc (1) per il massimo di polarizzazione che gli elettrodi possono assumere.

8. Occupiamoci ora di vedere come procede la polarizzazione del voltametro quando (come si è detto) la resistenza interpolare della dinamo sia tanto grande che l'effetto del massimo di polarità che esso assume risulti insensibile sull' andamento della corrente fondamentale.

Inoltre supponiamo dapprima che l' andamento della corrente della dinamo sia sinusoidale, rappresentato da:

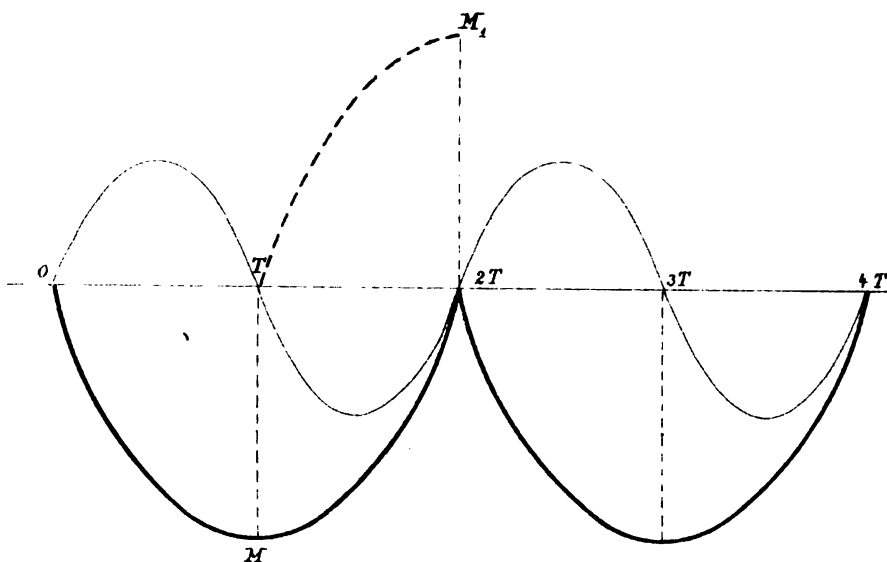
$$\Lambda \operatorname{sen} \frac{\pi t}{T} \tag{1}$$

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie VIII, 3, 1891. A proposito di questo lavoro di Le Blanc debbo far notare come egli ha adoperato un voltametro formato da un tubo ad *u*, circostanza poco favorevole per ottenere buoni risultati, essendo necessario adoperare voltametri, come fece il Bartoli, in cui il flusso dei ioni arrivi normale agli elettrodi.

La polarizzazione che assume il voltametro sarà quindi rappresentata da:

$$p = - A \left(1 - 10^{\frac{B \Lambda T}{\pi s R} \left(\cos \frac{\pi t}{T} - 1 \right)} \right) \tag{2}$$

qualora però si ritenga che l'elettrolito non può venire visibilmen-

Fig. 1

te decomposto per alcuno dei valori assunti dalla polarizzazione in ogni fase.

È facile vedere come la espressione ottenuta rappresenta una curva avente il suo massimo in T, con un andamento tanto più prossimo a quello sinusoidale per quanto più piccoli sono i massimi di polarizzazione avente però un periodo doppio.

La polarità del voltametro non ha mai, nell'ipotesi attuale, valori positivi: e siccome all' intera alternazione $0, 2T$ corrisponde la curva $0M2T$ che termina sull'asse dei tempi, così per le successive alternazioni, indefinitamente si riproduce lo stesso fenomeno.

Poichè la prima fase della corrente alternante fu positiva, si produsse da prima una polarità negativa al voltametro, sul quale

poi la seconda fase della intensità agisce come depolarizzante: tutte le fasi successive di ordine dispari si comportano come la prima, tutte quelle di ordine pari come la seconda.

Se la prima fase della corrente fosse stata negativa, si sarebbero prodotte polarità solamente positive variabili col tempo da 0 al massimo.

Questo è l'andamento del fenomeno come lo studiò Kolhrausch se però si tenga conto anche dell'effetto che la polarità del voltametro produce sull'andamento della corrente fondamentale.

Ma se si vuol tener separato l' effetto prodotto dalla corrente sul voltametro nei due intervalli $0T$, $T2T$ di un' intera alternazione basterà ritenere che l' andamento della polarizzazione del voltametro nella prima fase sia rappresentato dal tratto $0M$ definito dall'equazione (2) nell'intervallo corrispondente di tempo; e che per la seconda fase d' intensità corrisponda un andamento di polarità rappresentato da TM, che è simmetrico di $0M$ rispetto all' asse dei tempi, trasportato però di una fase in avanti.

Componendo del resto tali polarità con quella TM preesistente al tempo T, si comprende come risulti appunto il secondo ramo $M2T$ della curva rappresentativa della formula ottenuta per tutto l'intervallo da 0 a $2T$.

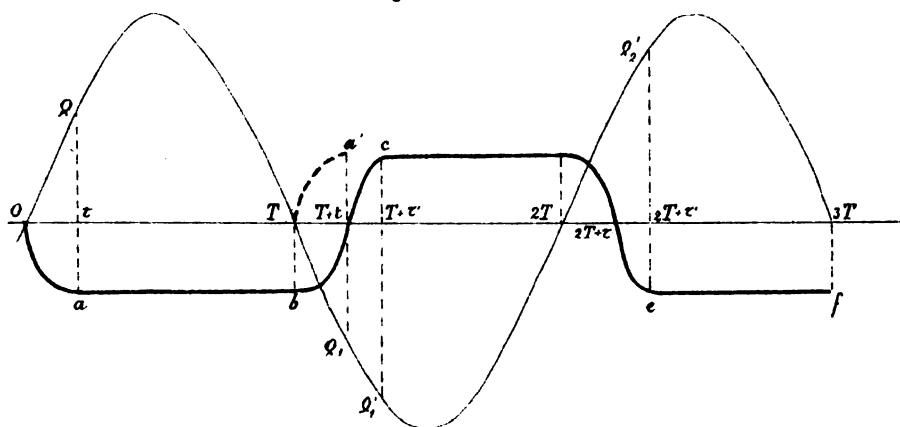
Si noti : I. che i ragionamenti precedenti stanno finchè non si compie elettrolisi nella prima fase, fino a che la quantità di elettricità che passa nel voltametro in una fase della corrente è minore od uguale a quella necessaria per produrre il massimo di polarità nel voltametro stesso; II. che se la forma dell'intensità soddisfacesse solo alle condizioni di essere periodica dispari, in ogni fase simmetrica rispetto all' ordinata massima (come sempre si verifica) i risultati precedenti non muterebbero che quanto alla forma delle curve di polarizzazione, lasciando inalterati i punti di zero e di massimo.

9. Ma per venire subito al caso generale supponiamo che la quantità di elettricità che attraversa il voltametro in una fase della corrente non solo superi quella che è necessaria perchè il volta-

metro stesso assuma nella prima fase il massimo di polarità, ma che la superi di oltre il doppio di essa. Vedremo fra breve come questa condizione equivalga ad ammettere che l' elettrolisi non solo possa cominciare, ma possa mantenersi per tutto l' intervallo di tempo che si voglia considerare.

In tale ipotesi sia la forma perfettamente sinusoidale oppur-no, la polarizzazione del voltametro seguirà un andamento definito abbastanza bene dalla formola di Bartoli fino al punto a all' istante τ (Fig. IIa), a partire dal quale essendosi saturati gli elettrodi la polarità seguirà un andamento ab parallelo all' asse dei tempi fino all' istante T. Le nostre premesse ci permettono inoltre di affermare $\tau < \frac{T}{2}$.

La quantità di elettricità che nella prima fase della corrente compie il lavoro della elettrolisi visibile è rapresentata dall'area τQT.

Fig. II

Arrivati al tempo T con una polarizzazione uguale a $-A$, ammettiamo per un momento che il voltametro venisse depolarizzato. Allora conformemente all'istante iniziale il voltametro assumerà una polarizzazione seguente la curva Ta' che è simmetrica di Oa rispetto all' asse dei tempi, e dopo l' intervallo τ la polarizzazione avrebbe raggiunto il massimo $+ A$. Ma se si tien conto della polarizzazione $- A$ di cui il voltametro è effettivamente provveduto

all' istante T, si comprenderà come nell' intervallo da T a $T+\tau$ la polarizzazione segue il tratto di curva $bT+\tau$ ottenibile da Ta' togliendo costantemente alle ordinate il valore A. Ciò fa comprendere appunto come al tempo $T+\tau$ la polarizzazione del voltametro è nulla. Ma nel tempo restante della seconda fase la polarizzazione del voltametro comincerà a prendere effettivamente valori positivi; seguendo per un certo intervallo $\tau_1 - \tau$ un andamento più rapido verso il massimo A che sarà raggiunto all'istante $T+\tau'$. Di qui la polarizzazione procederà parallelamente all'asse dei tempi fino a d.

Notiamo subito che il tempo $\tau' - \tau$ è minore di τ, perchè nell' intervallo da $T+\tau$ a $T+\tau'$ la corrente passa per valori più elevati ; e che inoltre per le premesse fatte si ha $\tau' < T$. L' istante τ' sarà determinato colla condizione che la quantità di elettricità passata nel voltametro e espressa da :

$$\int_T^{T+\tau'} Idt = \int_0^{\tau'} Idt$$

sia doppia di quella:

$$\int_0^{\tau} Idt$$

che a seconda della natura dell' elettrolite che si considera e della superficie degli elettrodi, è necessaria perchè il voltametro assuma il massimo di polarità.

La quantità di elettricità che nella seconda fase della corrente produce il lavoro della elettrolisi, sarà rappresentata dall'area $T+\tau'$ Q'_1 $2T$ della nostra figura ed ha per misura:

$$\int_{T+\tau'}^{2T} Idt = \int_{\tau'}^{T} Idt$$

Tale quantità è minore di quella corrispondente alla prima fase, e la differenza è rappresentata dalla quantità di elettricità che al principio della seconda fase va impiegata alla depolarizzazione del voltametro.

Se giunti all' istante $2T$ ci facciamo a considerare come procederà la polarizzazione nella terza fase, ci sarà facile vedere come mutati i segni si ripetono le stesse circostanze studiate dopo il tempo T. Vuol dire allora che l' andamento della polarizzazione sarà dato da una curva (rappresentata nella figura) che è la simmetrica di *bcd* rispetto all' asse dei tempi. La quantità di elettricità che prende parte alla decomposizione dell'elettrolito sarà dunque la stessa.

Risulta dunque che all' infuori della prima fase della corrente alternante, nella quale l' andamento della polarizzazione è più semplice e la quantità di elettricità che prende parte alla decomposisione è data dall' area τQT, per tutte le successive fasi la polarizzazione ha un andamento uniforme rappresentato dal tratto *bcd* o *def* rispettivamente, e sempre la quantità di elettricità che dà luogo alla decomposizione è misurata dall' area $T\tau' \; Q_1' \; 2T$.

Si rammenti però che tutto questo suppone elettrodi uguali, e che sia insensibile sulla corrente l' effetto della polarizzazione del voltametro.

10. I ragionamenti del § precedente e la stessa figura fanno comprendere come tanto maggiore quantità di elettrolito potrà essere raccolta quanto più piccolo sia il valore di τ, cioè per lo stesso voltametro e per lo stesso elettrolite, quanto maggiore sarà il massimo che l' intensità può raggiungere in una fase, e ciò tanto se la forma della corrente (restando simile a se stessa) fosse sinusoidale oppur no. Al solo variare del massimo di intensità il punto di zero della polarizzazione si sposta sull' asse dei tempi, assieme al punto τ, e precisamente quanto più grande è la quantità di elettricità che attraversa il voltametro in una fase della corrente polarizzante, esso tanto più si avvicina al punto di zero della intensità.

Ma se invece, fisse restando le altre condizioni, i valori del massimo di intensità vanno diminuendo, verificandosi però ancora che la quantità di elettricità che passa in una fase sia superiore al doppio di quella necessaria perchè quel voltametro possieda il massimo A di polarità, τ va crescendo e lo spostamento di fase fra l' intensità e la polarizzazione risulta più grande. Le quantità di

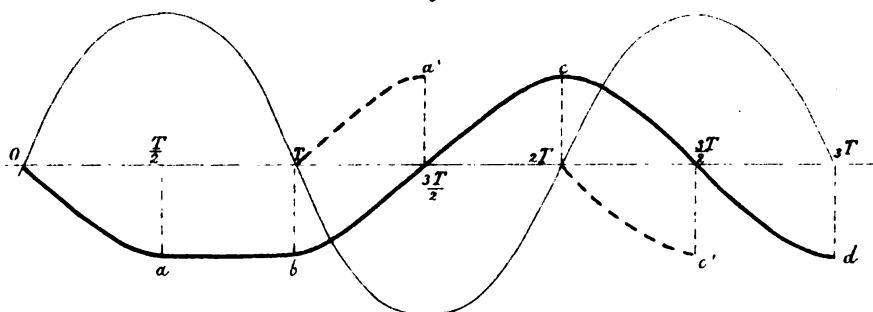
elettrolite che sono decomposte in ogni alternazione della corrente sono conseguentemente più piccole.

Come caso limite supponiamo che la quantità di elettricità che passa in una fase sia doppia di quella necessaria perchè il voltametro abbia la polarizzazione A.

È chiaro allora che $\tau' = 2\tau = T$ ossia $\tau = \frac{T}{2}$ ·

La figura III rappresenta l' andamento del fenomeno.

Nella prima fase della corrente, all' istante $\frac{T}{2}$ avendo il volta-

Fig. III

metro assunto il massimo di polarità (secondo l'ipotesi fatta) la polarizzazione prosegue secondo *ab* parallela all' asse dei tempi. E durante la seconda mezza fase si produce sviluppo elettrolitico in misura proporzionale alla quantità di elettricità che attraversa il voltametro.

Giunti in T se il voltametro non avesse polarizzazione si avrebbe un andamento Ta' simmetrico di $0a$ rispetto all' asse dei tempi, e tale che all' istante $\frac{3T}{2}$ il voltametro sarebbe provvisto del massimo $+A$ di polarità. Ma tenendo conto della polarizzazione $-A$ esistente al tempo T, si avrà nell' intervallo $T\,\frac{3T}{2}$ un tratto di curva $b\,\frac{3T}{2}$ simmetrico di $0a$ rispetto all' ordinata massima della intensità. Cioè la polarizzazione torna nulla nel punto $\frac{3T}{2}$· Al di là di questo istante il voltametro potrà effettivamente assumere polarizzazioni positive e anzi per essere $\tau = \frac{T}{2}$ si avrà il massimo $+A$ al tempo $2T$. Nella seconda fase non vi è dunque sviluppo elettro-

litico; sibbene per una metà l' elettricità che attraversa il voltametro è adoperata a depolarizzarlo, e per la metà restante a comunicargli il massimo di polarità contraria.

Nella terza fase, come facilmente si comprende, si ripetono gli stessi fenomeni solo mutati di segno, e così procede indefinitamente.

Possiamo quindi affermare che quando, fisse le altre circostanze, la quantità di elettricità che attraversa il voltametro in una fase della corrente diminuisca fino ad essere esattamente doppia di quella necessaria per fornire il voltametro considerato del suo massimo di polarità A, la quantità di elettrolite decomposta decresce fino a diventare nulla in tutte le fasi successive alla prima; la curva di polarizzazione va prendendo un andamento più uniforme finchè ogni sua fase finisce di diventare simmetrica rispetto al massimo di polarità. Lo spostamento di fase si rende sempre più grande e finisce per diventare di $\frac{T}{2}$ quando giunti al nostro limite l' elettrolisi più non si compie se si eccettuano le traccie di prodotti che saranno provenienti dalla prima fase.

11. Per completare questo genere di analisi supponiamo infine che restando immutate le altre condizioni decresca ancora la quantità di elettricità che attraversa il voltametro in una sola fase della corrente, al di sotto del doppio di quella che è necessaria perchè il voltametro stesso arrivi ad A, pur restando possibile questo massimo nella prima fase della corrente.

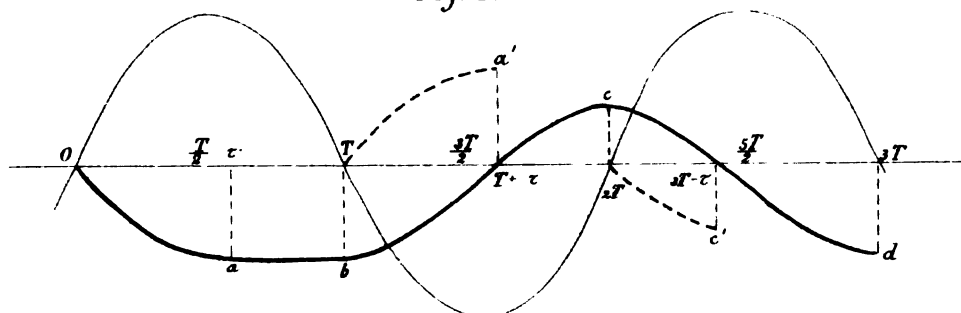
Ciò porta ad ammettere:

$$\frac{T}{2} < \tau < T$$

e conseguentemente nelle prima fase rimane possibile lo sviluppo elettrolitico ma limitato a quantità minori che nel caso precedente.

Nella prima fase dell' intensità la corrente va da 0 ad a seguendo un andamento definito come nei casi precedenti dalla formola del Bartoli, poi continua secondo ab parallella all' asse dei tempi.

All' istante T si ha anche in questo caso il massimo — A di polarità. Se il voltametro fosse depolarizzato, nella seconda fase seguendo la polarizzazione l' andamento Ta' si avrebbe il massimo

Fig. IV

di polarità positivo all'istante $T+\tau$ ma tenendo conto di Tb si vede che la polarità sarà nulla al tempo $T+\tau$. A partire da questo istante solamente il voltametro assume vere polarità positive, che per essere $\tau < \frac{T}{2}$ non potranno certamente giungere al massimo A. Arrivati in $2T$, se il voltametro non avesse polarità si avrebbe un andamento identico a quello della prima fase; e poichè la corrente di forma qualunque è però simmetrica rispetto all'asse dei tempi, dopo un intervallo eguale a $T—2$ sarebbe prodotta una polarità uguale a $2T$ e quindi al tempo $3T—\tau$ la polarizzazione torna effettivamente nulla. Nell'intervallo restante τ della terza fase passa appunto tanta elettricità che secondo la posizione fatta la polarizzazione del voltametro al tempo $3T$ ha il massimo negativo. Al di là di $3T$ il fenomeno si ripete colle stesse circostanze come a partire dall'istante T.

Dunque, se :

$$\frac{T}{2} < \tau < T$$

non vi è elettrolisi, ma solo alcune traccie nella prima fase, tanto più piccole per quanto τ è più grande, cioè per quanto più debole è la corrente. La polarizzazione pulsa da ambe le parti, ma non

egualmente. Se la prima fase della corrente fu positiva la polarizzazione assume i massimi A negativi nei punti T, $3T$, $5T$, ecc. e dalla parte positiva ha massimi sempre più piccoli col decrescere dell'intensità nei punti $2T$, $4T$, $6T$, ecc. I punti di zero della polarizzazione si vanno conseguentemente avvicinando ai punti $2T$, $4T$, $6T$, ecc. in modo simmetrico rispetto ad essi.

Come caso limite di questi ora considerati si ha quello in cui $\tau = T$, nel quale la polarizzazione finisce per pulsare costantemente da una sola parte dell'asse nel modo descritto al § 8, raggiungendo però il massimo A nei punti T, $3T$, $5T$, ecc. L'ettrolisi è allora impossibile anche nella prima fase.

Se $\tau > T$ facilmente si comprende, dopo ciò che precede, come andranno le cose, e allora solo si potrà affermare che l'andamento della polarizzazione è esattamente rappresentato ad ogni valore del tempo dalla formola del Bartoli o da quella di Kohlrausch se la polarizzazione non arrivasse a valori che:

$$\frac{p^2}{4,48}$$

non fosse più trascurabile.

12. Debbo far notare:

1. Ho parlato sempre di eguali condizioni del voltametro per non complicare inutilmente la esposizione, ritenendo unicamente come viariabile la intensità della corrente, facendo solo osservare che la forma della corrente non ha alcuna importanza sulla possibilità dei nostri ragionamenti, purchè essa soddisfi a condizioni di simmetria che sono sempre verificate sperimentalmente. Ma debbo soggiungere (deducendolo dalla formola del Bartoli) che fisse le altre circostanze sperimentali il valore di τ è tanto più grande quanto è maggiore la superficie degli uguali elettrodi, quindi ciò che si può ottenere con diminuzione della quantità di elettricità mandata nel voltametro in una fase della corrente si verificherebbe pure (per lo stesso elettrolito) con opportuni aumenti della superficie degli elettrodi, avendo però riguardo che la resistenza del

voltametro non mutasse. E ancora, se tenendo fissa oltrechè l'intensità anche le superficie eguali degli elettrodi si mutasse elettrolite pur lasciando inalterata la resistenza del voltametro. Se i nuovi elettroliti avessero un massimo di polarità successivamente decrescente con legge di continuità, si osserverebbero gli stessi fenomeni che abbiamo testè considerati.

Questo punto verrà meglio chiarito più oltre (almeno per il caso dell'elettrolisi) quando ne discuteremo le leggi.

2. Le conseguenze dedotte al § 10 sono confermate dalle ricerche sperimentali del Mengarini, cui ho accennato da principio, relative all'energia realmente spesa nel voltametro e quella misurata dal prodotto del numero dei volt. per quello degli ampère (1).

3. I calcoli del Favero, ove l' elettrolito consenta trascurabile $\frac{A^2}{4{,}48}$ si referiscono ai casi considerati ai § 8, 11, 12, giacchè egli si riporta al fenomeno dopo un buon numero di alternazioni; ma si ricordi che quei calcoli tengono conto altresì dell'effetto prodotto dalla polarizzazione del voltametro sull'andamento della intensità della corrente.

4. Quanto all'effetto della dissipazione della polarità rammentiamo che Blondot ha determinato la legge: " *la velocità di dispersione è tanto più grande per quanto è più piccolo il valore della polarità necessaria per produrre l'elettrolisi permanente* " (2) che è quanto dire il massimo A. E si noti che sebbene per il caso generale dell'elettrolisi ben poca influenza possa aversi dalla dissipazione di polarità, qualora invece si considerino assai piccole quantità di elettricità che attraversano il voltametro l' effetto della diffusione dei ioni in seno all'elettrolito, potrà dar luogo a modificazioni sensibili dell' andamento di polarità come noi l' abbiamo stabilito. Ciò sarà conforme a quando precede nel caso delle correnti dirette.

V. Non si dimentichi l' ipotesi più volte ripetuta che sia trascurabile sull' andamento della intensità di corrente l' effetto della

(1) Mengarini. Mem. citata pag. 572 a 580.

(2) Blondot. Journal de Physique. Tome X pag. 353.

polarizzazione del voltametro ; e l' altra per cui il voltametro si intende inserito nel circuito quando l' intensità della corrente passa per lo zero (1).

13. Passiamo ora a determinare la quantità di elettricità che prende parte al lavoro chimico di decomposizione tanto nella prima fase che in una successiva qualunque, allorchè è stabilito nel voltametro il massimo di polarità. Ciò porta ad ammettere di considerare come prodotti della elettrolisi quelli che si possono raccogliere sia che abbandonino il liquido precipitando ; sia che essendo gasosi si sprigionino dalla sua superficie.

Facciamo dapprima l' ipotesi dell' andamento sinusoidale delle intensità, rappresentato da :

$$\frac{A}{R} \operatorname{sen} \frac{\pi t}{T}$$

e colla condizione che l' elettrolisi possa effettivamente aver luogo in ogni fase della corrente.

L' istante τ in cui la polarizzazione del voltametro a elettrodi uguali che noi consideriamo, ha raggiunto il massimo A, è definito come abbiamo visto da :

$$\int_0^\tau I dt = sq$$

dove q ha un valore speciale per l' elettrolito che viene assunto. Avremo così :

$$\frac{A}{R} \int_0^\tau \operatorname{sen} \frac{\pi t}{T} dt = sq$$

(1) L' andamento della polarità del voltametro rimane quello definito vedi §§ precedenti anche quando il voltametro fosse inserito nel circuito della corrente alternante ad un istante qualunque di fase, come è più conforme all' esperienza per il tempo di durata di chiusura del circuito. Senonchè allora l' andamento stabile della polarità rimane in qualche caso definito a partire dalla terza piuttosto che dalla seconda fase della corrente. Ciò sarà chiarito nella 2ª nota.

Dalla quale:

$$\tau = \frac{T}{\pi} \operatorname{arcos} \left(1 - \frac{s\pi Rq}{\Lambda T} \right)$$

E rammentando di avere definito τ' in modo che sia:

$$\int_0^{\tau'} Idt = 2sq$$

avremo analogamente:

$$\tau' = \frac{T}{\pi} \operatorname{arcos} \left(1 - \frac{2s\pi Rq}{\Lambda T} \right)$$

La quantità di elettricità che produce lo sviluppo elettrolitico durante la prima fase della corrente; sarà dopo quanto si è detto al § 9:

$$q_1 = \int_\tau^T Idt = \frac{\Lambda}{R} \int_{\frac{T}{\pi} \operatorname{arcos} \left(1 - \frac{s\pi Rq}{\Lambda T} \right)}^{T} \operatorname{sen} \frac{-t}{T} \, dt = \frac{\Lambda T}{\pi R} \left(2 - \frac{s\pi Rq}{\Lambda T} \right)$$

E per una fase successiva qualunque:

$$q_i = \int_\tau^T Idt = \frac{\Lambda}{R} \int_{\frac{T}{\pi} \operatorname{arcos} \left(1 - \frac{2s\pi Rq}{\Lambda T} \right)}^{T} \operatorname{sen} \frac{\pi t}{T} \, dt = \frac{2\Lambda T}{\pi R} \left(1 - \frac{s\pi Rq}{\Lambda T} \right)$$

Ponendo allora:

$$\frac{1}{T} = n$$

per determinare la quantità di elettricità che nell' unità di tempo prende parte alla decomposizione dell' elettrolito, bisognerà prende-

re n-1 volta la quantità q_i e una sola volta la quantità q_i. Risulta perciò :

$$\frac{2\,(n-1)\,\Lambda}{\pi R n}\left(1-\frac{s\pi R q n}{\Lambda}+\frac{\Lambda}{\pi R n}\left(2-\frac{s\pi R q n}{\Lambda}\right)\right.$$

$$=\frac{2\Lambda}{\pi R}\left(1-\frac{s\pi R q n}{\Lambda}\right)+sq$$

E se invece si considerasse un intervallo finito qualunque di tempo, che rappresenteremo con Θ secondi, è chiaro che la quantità di elettricità che in questo tempo partecipa alla elettrolisi è data da :

$$Q=\frac{2\Lambda\Theta}{\pi R}\left(1-\frac{s\pi R q n}{\Lambda}\right)+sq$$

e come è noto per le leggi dell' elettrolisi a corrente diretta, Q sarà proporzionale alla quantità di elettrolite che risulta decomposta nel tempo Θ.

Ove questi intervalli di tempo sieno alquanto grandi si comprenderà come altrettanto più piccolo sarà l' effetto del termine

$$sq$$

la cui grandezza è però sempre tanto piccola che entrerà il più delle volte negli errori di misura.

L' espressione della quantità di elettrolite che risulta decomposto nel tempo Θ, ove k rappresenti il coefficiente della proporzionalità predetta, nè si tratti di minime quantità, sarà data da:

$$\frac{2\Lambda\Theta k}{\pi R}\left(1-\frac{s\pi R q n}{\Lambda}\right)$$

quando s' intenda trascurabile l' effetto della polarizzazione del voltametro sull' andamento della corrente.

Corrispondendo le nostre condizioni con quelle realizzate dal

Mengarini, la formola ottenuta conterrà naturalmente tutte le sue leggi.

14. Si può tuttavia provare come le cose stanno ancora nello stesso modo anche se la corrente della dinamo non sia perfettamente sinusoidale, ciò che corrisponderebbe ad una dinamo che è solo ideale. Nell' ipotesi di una dinamo qualunque dovremo avere un andamento periodico dispari il quale sarà anche simmetrico, per ogni fase, rispetto all' ordinata massima. Si potrà prendere adunque l' intensità della corrente rappresentata più generalmente da:

$$\frac{1}{R} \sum_{1}^{h} {}_i \, A_{2i+1} \operatorname{sen} \frac{(2i+1)\,\pi t}{T}$$

che è in serie trigonometrica quello di una funzione che gode le due proprietà predette e dove h sarà in rapporto della maggiore approssimazione. Esperienze opportune dimostrarono infatti come per le applicazioni il numero dei termini della espressione precedente è abbastanza limitato.

Quanto alla determinazione di τ avremo:

$$\frac{1}{R} \sum_{1}^{h} {}_i \, A_{2i+1} \int_0^\tau \operatorname{sen} \frac{(2i+1)\,\pi t}{T}\, dt = sq$$

Ed eseguendo la quadratura si ha:

$$\frac{T}{\pi R} \sum_{1}^{h} {}_i \, \frac{A_{2i+1}}{2i+1} \left(1 - \cos \frac{(2i+1)\,\pi\tau}{T}\right) = sq$$

Per la quantità di elettricità che passa attraverso il voltametro quando esso avrà il massimo di polarità, avremo per la prima fase:

$$q_1 = \frac{1}{R} \sum_{1}^{h} {}_i \, A_{2i+1} \int_\tau^T \operatorname{sen} \frac{(2i+1)\,\pi t}{T}\, dt$$

$$= \frac{T}{\pi R} \sum_{1}^{h} {}_i \, \frac{A_{2i+1}}{2i+1} \left(\cos \frac{(2i+1)\,\pi\tau}{T} - 1\right)$$

e sostituendo per

$$\cos \frac{(2i+1)\,\pi\tau}{T}$$

il valore dedotto dalla precedente, si ottiene:

$$q_1 = \frac{2T}{\pi R} \sum_{1}^{h}{}_i \frac{A_{2i+1}}{2i+1} - sq$$

Quanto ad una fase successiva qualunque, poichè τ' è determinato da:

$$\frac{1}{R} \sum_{1}^{h}{}_i \; A_{2i+1} \int_0^{\tau'} \operatorname{sen} \frac{(2i+1)\,\pi t}{T}\, dt = 2sq$$

ossia:

$$\frac{T}{\pi R} \sum_{1}^{h}{}_i \frac{A_{2i+1}}{2i+1} \left(1 - \cos \frac{(2i+1)\,\pi\tau'}{T}\right) = 2sq$$

risulterà con facili calcoli per la quantità di elettricità che compie il lavoro chimico della elettrolisi in una fase qualunque:

$$q_i = \frac{2T}{\pi R} \sum_{1}^{h}{}_i \frac{A_{2i+1}}{2i+1} - 2sq$$

Perciò con posizioni e trasformazioni analoghe a quelle fatte nel caso dell' andamento perfettamente sinusoidale, la quantità Q di elettricità che in un intervallo qualunque Θ, che lavora nella decomposizione sarà espressa da:

$$Q = \frac{2\Theta}{\pi R} \left[\sum_{1}^{h}{}_i \frac{A_{2i+1}}{2i+1} - s\pi Rqn \right] + sq$$

e quindi la quantità di elettrolite decomposta nel tempo Θ ove si trascuri l' ultimo termine sarà dato da:

$$Q' = \frac{2\Theta k}{\pi R} \left[\sum_{1}^{h}{}_i \frac{A_{2i+1}}{2i+1} - s\pi Rqn \right]$$

cioè da un' espressione analoga a quella ottenuta nella ipotesi dell' andamento sinusoidale.

15. Diamo ora gli enunciati delle leggi contenute nei risultati ottenuti rammentando che esse sono relative al caso in cui essendo assai grande la resistenza interpolare della dinamo a correnti alternanti risulti insensibile sull' andamento della corrente di essa l' effetto della polarizzazione del voltametro, che al massimo non supera (almeno per gli elettroliti finora studiati) 2,5 volt.

Per semplicità di linguaggio mi riferirò alla formola :

$$Q' = \frac{2\Lambda \Theta k}{\pi R} \left(1 - \frac{8\pi R q n}{\Lambda} \right)$$

che si è trovata nell' ipotesi dell' andamento sinusoidale.

Cominciamo coll' osservare che non avendo significato un valore negativo di Q', le condizioni necessarie e sufficienti perchè il fenomeno possa effettuarsi saranno contenute nella:

$$1 - \frac{8\pi R q n}{\Lambda} > 0$$

e il fenomeno cesserà allorchè si avesse :

$$1 - \frac{8\pi R q n}{\Lambda} = 0$$

E giacchè essendo $\frac{A}{R}$ il massimo di intensità della corrente, $\frac{\Lambda}{8R}$ è il massimo di densità, potremo affermare :

I. " Ad ogni valore di n esiste un valore delle densità mas-
" sima della corrente, determinato dalla :

$$1 - \frac{\pi q n}{\frac{\Lambda}{8R}} = 0$$

" al quale e al disotto del quale l' elettrolisi è impossibile. "

II. " Ad ogni valore del massimo di densità D' maggiore del

" limite predetto per un fissato valore di n, il fenomeno ha luogo
" anche con maggior numero di alternazioni, però esiste un limite
" massimo n_0 determinato dalla:

$$1 - \frac{\pi q n_0}{D'} = 0$$

" al quale l' elettrolisi cessa, mantenendosi impossibile per $n > n_0$. „

III. " Questi limiti dipendendo da q sono differenti per diversi
" elettroliti. „

IV. " E poichè le leggi del Bartoli fanno vedere come la po-
" larizzazione è indipendente dalla natura degli elettrodi quando
" essi oltrechè non attaccati dall' elettrolito sieno inattaccabili pure
" dai suoi elementi, verificandosi questa condizione, i limiti prece-
" denti non dipenderanno dalla natura degli elettrodi. „

Si intendono trascurabili i fenomeni di occlusione dei ioni.

E poichè Λ è proporzionale al numero delle alternazioni:

V. " Variando il numero di alternazioni della corrente si han-
" no variazioni della quantità di elettrolite decomposto non esatta-
" mente proporzionali. „

VI. " Se la corrente che circola nel voltametro provenga da
" un trasformatore animato a sua volta da una dinamo, e si faccia
" in modo che al variare del numero di alternazioni rimangano
" costanti i massimi di intensità della corrente, e che $s\,n$ sia co-
" stante, costante sarà la quantità di elettrolite decomposta in
" tempi eguali:

VII. " Sempre nell' ipotesi del trasformatore, se si variano
" proporzionalmente e nell'istesso senso, soltanto i massimi dell'in-
" tensità e la superficie uguale degli elettrodi si hanno proporzio-
" nali quantità di elettrolite decomposto. Lo stesso dicasi se man-
" tenendo fisse le superficie degli elettrodi si fa mutare proporzio-
" nalmente il numero delle alternazioni della dinamo assieme ai mas-
" simi d' intensità ricavata dal trasformatore. „

Questo VII enunciato non è esatto che per un andamento

sinusoidale della corrente, è solo approssimato nel caso generale.

VIII. " Ancora per il caso del trasformatore si ha, che ove si " muti solo il numero delle alternazioni o la superficie degli elet- " trodi, mantenendo costanti i massimi di intensità, ad un aumento " corrisponde una diminuzione nella quantità di elettrolite decom- " posta e viceversa. „

IX. " Se la corrente pur avendo in ogni fase lo stesso anda- " mento, avesse tutte le fasi raddrizzate, esclusa la prima fase, per " tutte le successive la quantità di elettricità che prende parte al " lavoro chimico elettrolitico è tutta quanta quella che attraversa " il voltametro, il quale una volta raggiunto il massimo A nella " prima fase lo manterrà costantemente ove si trascuri la dissipa- " zione della polarità come abbiamo fatto finora. Cosichè la quantità " di elettrolite che allora si otterrebbe decomposto in un tempo " qualunque è sempre maggiore di quella che in pari condizione " decompone la corrente a fasi alternate. „

Questi risultati sono perfettamente conformi a quelli ottenuti sperimentalmente dal Mengarini, il quale aveva disposto, secondo la nostra ipotesi, che la polarizzazione del voltametro fosse trascurabile sull' andamento della corrente.

Se si suppone di inserire nello stesso circuito voltametri in eguali condizioni di resistenza e di superficie ma con elettroliti differenti, la formola trovata autorizza ad affermare che:

X. " Ove le quantità di elettricità necessarie per dare ai vol- " tametri i rispettivi massimi di polarità fossero le stesse, le quan- " tità di elettrolite in essi decomposte seguono la legge di Faraday " per l' elettrolisi a correnti dirette. „

16. Riferendomi ora alla formola al § 14, cioè per il caso di un andamento qualunque di corrente potremo dire in altre parole che:

$$Q' = \frac{2\Theta k}{\pi R} \left[\sum_{1}^{h} {}_{i} \frac{A_{2i+1}}{2i+1} - 8\pi Rqn \right]$$

può considerarsi, senza pensare al modo con cui fu dedotta, come l' espressione analitica dei risultati sperimentali del Mengarini.

Per tal modo potremo ora proporci la ricerca della interpretazione più semplice della formola predetta, non fosse altro che coll' intendimento di agevolare il rammentarla.

Indichiamo con Q_e la quantità di elettricità che passa attraverso il voltametro in una fase della corrente ; essa si otterrà da:

$$Q_e = \frac{1}{R} \sum_1^h {}_i A_{2i+1} \int_0^T \operatorname{sen} \frac{(2i+1)\pi t}{T} dt$$

cioè :

$$Q_e = \frac{2}{\pi R n} \sum_1^h {}_i \frac{A_{2i+1}}{2i+1}$$

E sostituendo nella precedente risulta:

$$Q' = \Theta n\, k\, [Q_e - 2sq]$$

nella quale Θ_n rappresenterà il numero delle fasi contenute nello intervallo che si vuol considerare.

Questa espressione ci permette di affermare :

" *È condizione necessaria e sufficiente perchè il fenomeno della*
" *elettrolisi a correnti alternanti sia possibile, che la quantità di elet-*
" *tricità che si manda nel voltametro durante una sola fase della cor-*
" *rente superi il doppio di quella che è necessaria perchè il voltametro*
" *stesso assuma il massimo di polarità. La produzione elettrolitica*
" *cessa già quando queste due quantità sieno uguali. La quantità di*
" *elettrolite decomposto è proporzionale alla differenza di queste stesse*
" *quantità.* "

Questa è dunqne la legge essenziale del fenomeno.

CONCLUSIONE

Nella presente Nota mi sono proposto di stabilire con tutto il rigore la teoria dell' elettrolisi colle correnti alternanti basandomi su un principio dovuto al Mengarini, per cui il fenomeno deve

considerarsi come una successione di tante elettrolisi a corrente diretta per ognuna fase della corrente alternante, tenuto conto opportunamente delle condizioni di polarizzazione iniziale che in ogni fase successive alla prima, il voltametro possiede.

Avendo dovuto occuparmi della polarità di un voltametro ho esposto una formola dedotta da quella del Bartoli che pur valendo come quella del Kohlrausch per assai piccole polarità serve nel caso di elettrodi di superficie diversa.

Nello studio della elettrolisi, per mettermi in condizioni più semplici, conformemente a quanto il Mengarini aveva realizzato nelle sue ricerche sperimentali, ho sempre supposto che la resistenza interpolare della dinamo sia abbastanza grande perchè risulti trascurabile l' effetto del massimo di polarità del voltametro sull' andamento della corrente alternante.

Supponendo che l' elettrolito consenta al voltametro un massimo di polarità nettamente stabilito e che la polarizzazione del voltametro stesso (i cui elettrodi furono sempre supposti uguali) risulti uguale nei due sensi, ho determinato l' andamento della polarità nelle successive fasi della corrente.

Ho determinato poi l' espressione della quantità di elettrolite che può venir decomposta in un tempo qualunque, trascurando quelle quantità di ioni che vanno spese nel dare agli elettrodi la polarità.

Tale espressione contiene e spiega tutte le leggi che il Mengarini ha determinato sperimentalmente.

Ho dato infine un enunciato molto semplice che raccoglie tutte le leggi del fenomeno.

Memoria III.

Ricerche ulteriori intorno alla influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose degli acidi organici

MEMORIA

di GAETANO MAGNANINI (1)

Le ricerche, le quali formano oggetto di questa Memoria, sono una continuazione di quelle da me pubblicate lo scorso anno sullo stesso argomento (2), e riguardano l' influenza che l' acido borico, disciolto, esercita sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose degli acidi organici.

Come io ho già dimostrato , gli acidi organici possono dividersi, per il comportamento differente rispetto all' acido borico, in due differenti categorie. Per alcuni acidi, e sono la maggior parte, non si osserva per aggiunta di acido borico alle soluzioni acquose aumento nella conducibilità elettrica, piuttosto si nota una leggiera diminuzione; più sensibile se la quantità di acido borico aggiunto fu considerevole. Per altri acidi, e sono in minor numero , l' aggiunta di acido borico , in quantità anche piccola , porta con sè nelle soluzioni acquose un aumento nella conducibilità , e questo aumento è in generale veramente considerevole. Le esperienze da me fatte portano a questo risultato; che non si ottiene un aumento per gli acidi *formico*, *acetico*, *butirrico, valerianico* , *monocloroacetico crotonico, benzoico, piruvico* , *ossalico, aspartico* e molti altri; mentre si osserva un aumento per le soluzioni acquose degli acidi : *glicolico, glicerico, lattico, amigdalico, salicilico, tartarico, citrico* , *gallico* , i quali contengono un ossidrile.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Messina.

(2) Vedi Gazzetta Chimica XXI, 215.

Questo risultato , non privo certo di interesse , mi ha spinto naturalmente allo studio del comportamento di altri acidi organici e principalmente di quelli che contengono l'ossidrile. Come si vedrà dai risultati ottenuti , la presenza dell' ossidrile non porta con sè necessariamente un aumento di conducibilità per l'aggiunta di acido borico; io non ho però mai osservato un aumento di conducibilità negli acidi organici non contenenti l' ossidrile ; e negli ossiacidi che non presentano aumento di conducibilità , l' ossidrile si trova in condizioni di posizioni differenti da quelle in cui si trova negli ossiacidi che presentano l' aumento.

Le misure vennero fatte col metodo consueto (1) , col quale gli errori di osservazione vengono mantenuti in un limite, inferiore all' uno per cento del valore della conducibilità. Questo limite è senza dubbio abbastanza piccolo , giacchè , nel corso di questo genere di ricerche, io mi sono convinto che gli errori che si commettono, nella determinazione della conducibilità degli acidi organici, possono essere molto maggiori, quando non si usi nella purificazione dei prodotti che si misurano, il massimo scrupolo.

Degli acidi studiati alcuni vennero preparati direttamente da me, altri vennero ottenuti purificando dei prodotti ritirati dalle fabbriche, altri finalmente li devo alla cortesia di chi me li inviò per essere esaminati; a queste benevoli persone mi è grato di porgere pubblicamente il mio vivo ringraziamento.

Per ogni acido ho creduto utile poi indicare quale fu il metodo usato nella purificazione, e quali furono le proprietà che servirono ad identificare la sostanza.

I valori ottenuti si trovano indicati in questa memoria nello stesso modo col quale vennero indicati nella mia precedente: sotto v stanno in litri i volumi di soluzione (1) contenenti la grammi-molecola dell' acido rispettivo, sotto μ_v le conducibilità elettriche

(1) Vedi le mie precedenti comunicazioni.

(2) Queste soluzioni vennero ottenute, come sempre, sciogliendo le quantità di acido rispettive nell' acqua, e , nel caso di aggiunta, assieme anche all' acido borico ; il volume totale poi , veniva portato in un palloncino debitamente graduato, alla marca segnata.

rispettivamente trovate (1) ; sotto 100 m si trovano , moltiplicati per 100, i valori dei quozienti $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, e finalmente ho calcolato i valori di 100 k col mezzo della formola di Ostwald

$$k = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right) v}$$

Nei casi nei quali si aggiunse acido borico, la prima colonna contiene i valori di V, esprimenti in litri i volumi di soluzione nei quali sono contenuti, i numeri di grammi-molecole dell' acido organico e di acido borico per ciascun caso segnati. I valori di μ_v, di 100 m, e di 100 k, si trovano però sempre calcolati in funzione dei volumi v, cioè come se l'acido borico non vi fosse.

L' acido borico adoperato è lo stesso preparato usato da me nelle misure precedenti ; e l'acqua adoperata nella preparazione delle soluzioni, venne prima distillata sopra la calce ed il cloruro mercurico ; la sua conducibilità elettrica aveva un valore inferiore a $\lambda = 0,004$; questa conducibilità, come pure quella propria all'acido borico, vennero nel calcolo trascurate. Il recipiente di misura era egualmente lo stesso di quello da me altra volta usato , e la sua capacità veniva di tanto in tanto nuovamente determinata.

La temperatura , alla quale vennero fatte le misure, è quella stessa osservata nelle mie ricerche precedenti, e veniva mantenuta costante a 25°.

Acido β — ossipropionico

$$CH_2(OH) - CH_2 - CO_2H, \quad \mu_\infty = 358$$

Ho ottenuto una soluzione di acido β- ossipropionico, trattando l' acido β- iodopropionico, purificato per cristallizzazioni successive

(1) $\mu_v = Cost. \frac{va}{wb} = \lambda v$: Vedi Zeit. f. Phys. Chem. II, 561.

dell' acqua, in soluzione a caldo, con ossido di argento di fresco precipitato e lavato con molta acqua.

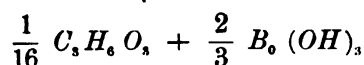
Il liquido filtrato dall' ioduro di argento formatosi e dell' eccesso di ossido di argento non disciolto, venne sottoposto ad una corrente di idrogeno solforato, per eliminare la quantità di argento tenuta in soluzione.

L' eccesso di idrogeno solforato fu poscia scacciato col mezzo di una corrente di aria, e la soluzione venne titolata con acqua di barite e fenolftaleina.

V	μ_v	$100m$	$100k$
32	10.7	2.99	0.00288
64	15.2	4.24	0.00293
128	21.5	6.00	0.00299
256	30.2	8.43	0.00302
512	41.8	11.7	0.00302
1024	57.3	16.0	0.00298

$100k = 0.00300$

È questo un valore di $100k$ prossimo a quello $100k = 0.00311$ trovato dall' Ostwald (1). Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità:

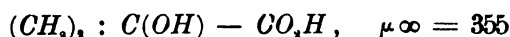
$$\frac{1}{16} C_3H_6O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	6.94	1.94	0.00240
2	32	10.3	2.88	0.00266
4	64	15.0	4.19	0.00286
8	128	21.4	5.98	0.00297
16	256	30.2	8.43	0.00302
32	512	42.0	11.7	0.00304

Si osserva invece per le prime soluzioni, contenenti una considerevole quantità di acido borico, una leggera diminuzione della

(1) Zeit. f. Phys. Ch. III, 191; calcolato con misure precedenti, Lehrb. d. all. Ch. II, 860.

conducibilità , e conseguentemente anche della costante $100k$; dovuta principalmente all' aumentato attrito che si oppone al movimento degli joni.

Acido ossisobutirrico

$$(CH_3)_2 : C(OH) - CO_2H, \quad \mu\infty = 355$$

Per le misure servì un preparato il quale era stato cristallizzato dall' etere. Fondeva a 80°. La concentrazione delle soluzioni venne stabilita titolando con acqua di barite e servendomi della fenoelftaleina quale indicatore. Per l'acido soltanto si ebbe il seguente risultato :

v	μ_v	$100m$	$100k$
16	14.2	4.03	0.0106
32	19.9	5.62	0.0105
64	27.7	7.80	0.0103
128	38.4	10.8	0.0102

$100k = 0.0104$

L' Ostwald il quale determinò per la prima volta (1) la conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido ossisobutirrico , ottenne quale media dei valori di $100k$ la cifra 0. 0106.

Aggiungendo acido borico si ottennero risultati differenti. V sono i volumi di soluzione che contengono, come già dissi, le quantità stechiometriche di acido ossiisobutirrico e di acido borico segnate ; i valori $100k$ sono calcolati per rapporto a v, come se l' acido borico non vi fosse :

$\frac{1}{8} C_4 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	8	97.2	27.4	1. 29
2	16	92.5	26.0	0.574
4	32	82.6	23.3	0.221
8	64	71.9	20.2	0.0802
16	128	65.3	18.4	0.0324
32	256	66.1	18.6	0.0166
64	512	75.8	21.3	0.0113

$\frac{1}{16} C_4 H_8 O_3 + 0.05 B_0(OH)_3$

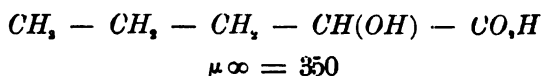
V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	55.0	15.5	0.178
2	32	47.0	13.2	0.0631
4	64	42.6	12.0	0.0255
8	128	45.3	12.7	0.0146
16	256	55.0	15.5	0.0111

(1) Zeitsch. f. Phys. Chemie III, 195.

L' acido borico dà luogo dunque nelle soluzioni di acido ossi-isobutirrico ad un notevole *aumento* nella conducibilità.

Per una soluzione p. es. contenente $\frac{1}{8} C_4 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$ per litro, la costante di conducibilità dell' acido ossiisobutirrico è diventata più di cento volte maggiore; nelle soluzioni più diluite la costante va rapidamente diminuendo per avvicinarsi poi al valore costante normale 0. 0106, e questo fenomeno si deve ascrivere, come è noto (1), all' azione idrolitica del solvente.

Acido α—ossivalerianico

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - CO_2H$$
$$\mu\infty = 350$$

Devo una piccola quantità del sale di zinco, puro, di questo acido alla cortesia del Ch.[mo] Sig. Prof. A. Menozzi della R. Scuola superiore di Agricoltura in Milano.

Dal sale di zinco io ho ottenuto una soluzione di acido α —ossivalerianico puro col mezzo dell' idrogeno solforato. L'eccesso poi di questo reattivo venne eliminato col mezzo di una corrente di aria.

Il titolo della soluzione fondamentale venne determinato con acqua di barite e fenolftaleina.

V	μ_v	$100m$	$100k$
64	30. 7	8. 77	0. 0132
128	42. 5	12. 1	0. 0131
256	58. 9	16. 8	0. 0132
512	79. 8	22. 8	0. 0132

$$100k = 0.0132$$

La conducibilità dell' acido α - ossivalerianico non era ancora stata determinata. Come si vede il suo coefficiente di affinità è dell'ordine di grandezza di quello dell'acido ossiisobutirrico. L'aci-

(1) Vedi le mie precedenti pubblicazioni.

do α - ossivalerianico è però sensibilmente più forte, ed è paragonabile all'acido lattico (1).

$$\frac{1}{32} C_5 H_{10} O_3 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

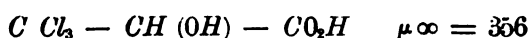
V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	64.6	18.5	0.130
2	64	61.1	17.5	0.0576
4	128	61.6	17.6	0.0293
8	256	69.8	19.9	0.0194
16	512	85.6	24.5	0.0154
32	1024	109	31.1	0.0138

$$\frac{1}{320} C_5 H_{10} O_3 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	320	119	34.0	0.0547

L'acido Borico dà dunque luogo, anche nelle soluzioni di acido α - ossivalerianico, ad un notevole *aumento* nella conducibilità. Per una soluzione contenente $\frac{1}{32} C_5 H_{10} O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$ la costante $100k$ è diventata dieci volte maggiore. Per l'acido ossiisobutirrico si è osservata invece per la soluzione $\frac{1}{8} C_4H_8O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$ un valore di $100k$ cento volte maggiore, principalmente perchè per una stessa quantità di acido borico disciolta nello stesso volume di soluzione, il numero di molecole di acido ossiisobutirrico contenute era quattro volte maggiore.

Acido triclorolattico.

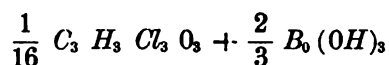
$$C\,Cl_3 - CH\,(OH) - CO_2H \qquad \mu\infty = 356$$

Per le misure venne adoperato un preparato abbastanza puro il quale diede i risultati seguenti; le soluzioni vennero preparate pesando la quantità calcolata di acido, seccato prima nel vuoto sopra l'acido solforico :

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	116	32.6	0.492
64	152	42.7	0.496
128	190	53.4	0.478
256	228	64.0	0.451
512	267	75.0	0.440

(1) $CH_3 - CH\,(OH) - CO_2H$ per il quale $100k = 0.0138$: vedi Ostwald nello Zeits. f. Phys. Ch. III, 191.

Ostwald ha trovato (1) il valore medio $100k = 0,465$.

Con acido borico si ebbe, in soluzioni concentrate, un *aumento* relativamente non molto grande nella conducibilità:

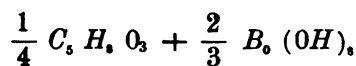
$$\frac{1}{16} C_3 H_3 Cl_3 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	139	39.0	1. 56
2	32	151	42.4	0.976
4	64	167	46.9	0.647
8	128	189	53.1	0.470

Acido levulinico.

$$CH_3 . CO - CH_2 - CH_2 - CO_2H \quad \mu\infty = 352$$

Il preparato misurato venne ottenuto distillando nel vuoto un bel prodotto cristallizzato di Trommidorff.

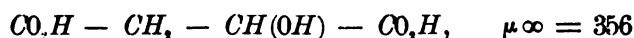
v	μ_v	$100m$	$100k$
4	3. 28	0. 932	0. 00219
8	4. 84	1. 37	0. 00238
16	6. 94	1. 97	0. 00247
32	9. 84	2. 80	0. 00252
64	13. 7	3. 89	0. 00246
128	19. 2	5. 46	0. 00246

$$\frac{1}{4} C_5 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	4	3. 05	0. 866	0. 00189
2	8	4. 65	1. 32	0. 00220
4	16	6. 81	1. 93	0. 00239
8	32	9. 68	2. 75	0. 00243
16	64	13. 7	3. 89	0. 00246
32	128	19. 1	5. 43	0. 00243

(1) Zeit, III, 194.

Ostwald ha trovato (1), quale media dei valori di $100k$ per l' acido levulinico per le diluizioni comprese fra $v = 16$ e $v = 1024$, la cifra $100k = 0{,}00255$, colla quale sono în accordo anche i risultati da me ottenuti. L' aggiunta di acido borico non produce nessun aumento nella conducibilità, si osserva invece una leggera diminuzione nei primi termini della serie, dovuta come in tutti i casi analoghi alla presenza di una quantità molto considerevole di acido borico non conduttore.

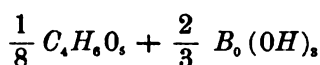
Acido malico

$$CO_2H - CH_2 - CH(OH) - CO_2H, \qquad \mu\infty = 356$$

L' acido malico che si trova in commercio è ordinariamente assai impuro e non è così semplice ottenerne un preparato adatto allo studio della conducibilità elettrica. Devo alla cortesia del chiarissimo Sig. Prof. Paternò un campione di acido malico abbastanza puro, e che diede in soluzioni acquose il seguente risultato; le soluzioni furono titolate con acqua di barite:

v	μ_v	$100m$	$100k$
8	19. 1	5. 36	0. 0377
16	26. 4	7. 42	0. 0372
32	37. 1	10. 4	0. 0376

Ostwald (1) ha trovato il valore, probabilmente più esatto, di $100k = 0{,}0395$.

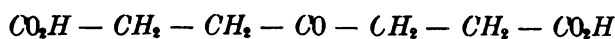
Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità:

$$\frac{1}{8} C_4H_6O_5 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	8	53. 6	15. 0	0. 333
2	16	49. 7	13. 9	0. 141
4	32	50. 6	14. 2	0. 0733

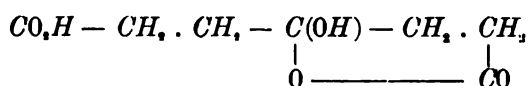
(1) Zeit. III, 193.

(2) Zeitsch. III, 370.

Acido idrochelidonico

$$CO_2H - CH_2 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_2 - CO_2H$$

$$\mu \infty = 352$$

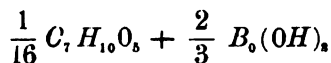
L' acido idrochelidonico, o acetondiacetico, adoperato, fus. 143° lo devo alla spontanea cortesia del chiarissimo Sig. Prof. J. Volhard il quale lo ha ottenuto per saponificazione del suo dilattone che si ha nel riscaldamento dell' acido succinico (1). A questa sostanza Bredt (2) attribuì la formola di un ossilattone

$$CO_2H - CH_2 . CH_2 - \underset{\displaystyle |}{C(OH)} - CH_2 . \underset{\displaystyle |}{CH_2}$$
$$O \text{———————} CO$$

mentre con più ragione il Volhard lo riguarda come un acido chetonico.

v	μ_v	100m	100k
16	9. 28	2. 63	0. 00445
32	13. 2	3. 74	0. 00455
64	18. 6	5. 28	0. 00460
128	26. 0	7. 38	0. 00459
256	36. 1	10. 2	0. 00437
512	50. 0	14. 2	0. 00458

Assumendo il valore medio $100k = 0{,}00455$, e comparando l' acido idrochelidonico coll' acido levulinico, si osserva che il suo coefficiente di affinità è quasi due volte maggiore.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento di conducibilità, ma la consueta piccola diminuzione sopratutto nelle soluzioni più concentrate:

$$\frac{1}{16} C_7 H_{10} O_5 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$$

V	v	μ_v	100m	100k
1	16	8. 59	2. 44	0. 00382
2	32	12. 7	3. 61	0. 00421
4	64	18. 2	5. 17	0. 00440
8	128	25. 7	7. 30	0. 00449
16	256	35. 8	10. 2	0. 00450
32	512	49. 4	14. 0	0. 00448

(1) Liebig's Annalen 253, 210.

(2) Liebig's Annalen 256, 319.

Acido Cineolico $C_{10}\ H_{16}\ O_5$

$\mu \infty = 350$

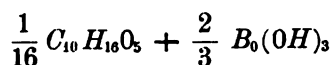
Questo acido si produce nella ossidazione del cineolo con permanganato potassico (1). Io devo il preparato alla cortesia del D.r F. Heusler assistente presso l' Istituto chimico della Università in Göttingen. La sostanza venne da me ulteriormente purificata per cristallizzazioni dell'acqua, e le soluzioni vennero preparate pesando l' acido secco.

v	μ^{v}	$100m$	$100k$
16	14.5	4.14	0.0112
32	20.6	5.89	0.0115
64	29.0	8.28	0.0117
128	40.5	11.6	0.0119
256	55.7	15.9	0.0118
512	75.7	21.6	0.0116
1024	102	29.1	0.0117

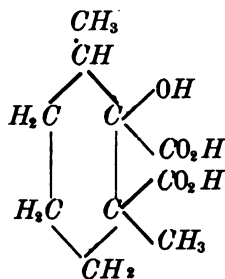
$100k = 0.0117$

L' acido cineolico è dunque assai più forte dell' acido canforico

Aggiungendo acido borico non si osservò aumento nella conducibilità :

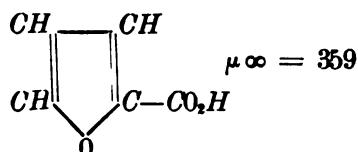
$$\frac{1}{16} C_{10} H_{16} O_5 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	13.5	3.86	0.0966
2	32	20.0	5.72	0.0108
4	64	28.7	8.20	0,0114
8	128	40.4	11.5	0,0118
16	256	55.6	15.0	0.0117

Recentemente J. Norman Collie (2) ha proposto per l' acido cineolico la formola di struttura seguente :

```
           CH3
           CH
          /  \
      H2C     C — OH
       |      | \ CO2H
       |      | / CO2H
      H2C     C
          \  / \ CH3
           CH2
```

(1) Wallach e Gildemeister Liebig' s Ann. 246, 268.
Berl. Ber. XXV, 1117.

colla quale non sarebbero in accordo i risultati generali contenuti in questa Memoria.

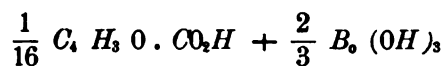
Acido Piromucico

$$\begin{array}{c} CH = CH \\ \| \quad\quad \| \\ CH \quad C-CO_2H \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{array} \qquad \mu\infty = 359$$

Venne ottenuto purificando un preparato di Trommsdorff per lenta sublimazione. Fondeva nettamente a 133°—132° 5. Le soluzioni vennero determinate pesando l' acido anidro.

v	μ_v	$100m$	$100k$
16	36.5	10.2	0.0715
32	50.9	14.2	0.0731
64	69.5	19.4	0.0729
128	93.4	26.0	0.0714
216	123	34.2	0.0695
512	158	44.0	0.0675

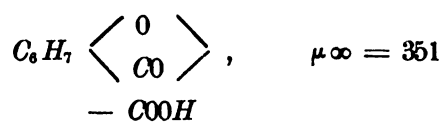
Ostwald (1) ha trovato il valore medio $100k = 0.0707$.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento di conducibilità:

$$\frac{1}{16} C_4 H_3 O . CO_2H + \frac{2}{3} B_o (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	32.3	9.00	0.0556
2	32	48.0	13.4	0.0645
4	64	67.3	18.7	0.0676
8	128	92.1	25.7	0.0691
16	256	123	34.2	0.0695
32	512	158	44.0	0.0675

(1) Zeit, III, 385.

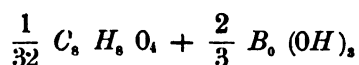
Acido isodeidroacetico

$$C_6H_7 \left\langle \begin{matrix} O \\ CO \end{matrix} \right\rangle, \qquad \mu\infty = 351$$
$$- COOH$$

Questo acido è stato ottenuto per la prima volta col mezzo dell'etere acetoacetico (1). Devo alla gentilezza del ch.mo Sig. Prof. Hantzsch una piccola quantità di questa sostanza, che venne da me ancora una volta cristallizzata dall' acqua. Fondeva a 155°. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina. Come si vede dalle seguenti misure, l' acido isodeidroacetico è un acido relativamente forte; il campione da me esaminato non era purissimo giacchè gli ultimi valori di 100*k* sono troppo piccoli.

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	119	33. 9	0. 544
64	155	44. 2	0. 546
128	194	55. 3	0. 535
256	233	66. 4	0. 513
512	267	76. 1	0. 473
1024	290	82. 6	0. 389

$$100k = 0.546$$

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità:

$$\frac{1}{32} C_8\, H_8\, O_4 + \frac{2}{3} B_0\, (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	103	29. 4	0. 383
2	64	145	41. 3	0. 453
4	128	190	54. 1	0. 500
8	256	230	65. 5	0. 486

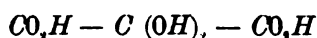
(1) Hantzesch Liebig' s Annalen 222, 9.

Acido ossideidroacetico

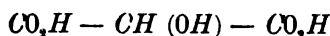
$C_8 H_8 O_5$

Questa sostanza venne ottenuta per la prima volta da Perkin (1), la sua costituzione non è ancora stabilita (2). Il campione mi venne parimenti inviato dal prof. Hantzsch; per l'acido ossideidroacetico ho constatato un *aumento* di conducibilità per aggiunta di acido borico.

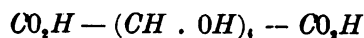
Acido mesossalico

$CO_2H - C(OH)_2 - CO_2H$

Io ho preparato una piccola quantità di acido mesossalico col mezzo dell' allossanato baritico. Senza riportare cifre mi limito ad accennare che per l' aggiunta di acido borico si osservò per questa sostanza un *aumento* nella conducibilità.

Acido tartronico.

$CO_2H - CH(OH) - CO_2H$

Anche per l' acido tartronico si osservò mediante l' aggiunta di acido borico un *aumento* nella conducibilità.

Acido mucico

$CO_2H - (CH . OH)_4 - CO_2H$

$\mu \infty = 352$

Venne esaminato un preparato di Kahlbaum purificato per cristallizzazione dell' acqua bollente. Le soluzioni vennero stabilite pesando l' acido seccato a 105°.

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	62.9	17,9	0.0608
128	85.0	24.1	0.0597
256	113	32.1	0.0592
512	148	42.0	0.0594
1024	190	54.0	0.0618

$100k = 0.0600$

(1) Beilstein Hand. d. Ch II, 1223.

(2) Vedi Feist nei Berl. Berichte XXV, 316.

Lo stesso preparato cristallizzato ancora una volta dall' acqua bollente fondeva decomponendosi a 213°. 5, e diede i seguenti risultati :

v	μ_v	$100m$	$100k$
60	62. 2	17. 7	0. 0633
120	84. 2	23. 9	0. 0626
240	112	31. 8	0. 0617
480	146	41. 5	0. 0612
960	186	52. 8	0. 0616

$$100k = 0.0615$$

Le determinazioni di conducibilità dell' acido mucico fatte da me stanno in disaccordo con quelle portate dall' Ostwald nel suo Lehrbuch d. allg. Chemie (1), secondo le quali l' acido mucico avrebbe una conducibilità assai inferiore a quella da me trovata (2). Senza dubbio è questo uno di quegli acidi per i quali il chiarissimo Prof. desidera venga fatta una revisione (3).

Come si vede l'acido mucico ha una conducibilità elettrica di poco inferiore a quella dell' acido piromucico.

Aggiungendo acido borico ed impiegando il secondo preparato più puro si osservò un *aumento* nella conducibilità, e si ottennero i seguenti risultati :

$$\frac{1}{64} C_6H_{10}O_8 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	128	36. 4	0. 325
2	128	133	37. 8	0. 179
4	256	146	41. 5	0. 115

$$\frac{1}{640} C_6H_{10}O_8 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	640	252	71. 6	0. 282
2	1280	273	77. 5	0. 209

(1) II, 868.

(2) Per $v = 64$: $\mu_v = 38.3$.

(3) Zeit. II, 280.

$\frac{1}{64} C_6 H_{10} O_8 + \frac{1}{2} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	122	34. 6	0. 286
2	128	126	35. 8	0. 156
4	256	140	39. 8	0. 103
8	512	165	46. 8	0. 0806
16	1024	197	56. 0	0. 0697

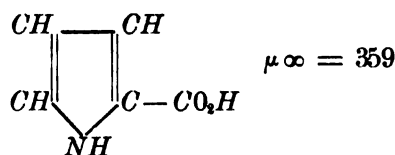
$\frac{1}{64} C_6 H_{10} O_8 + 0 . 10 B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	87. 7	24. 9	0. 129
2	128	101	28. 7	0. 0902
4	256	124	35. 2	0. 0747
8	512	156	44. 3	0. 0688
16	1024	195	55. 4	0. 0672

Come si vede osservando i valori di $100k$ per le differenti soluzioni, anche per l' acido mucico, come per tutti gli ossiacidi che danno aumento nella conducibilità, l' aumento è tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di acido borico contenuta in uno stesso volume di soluzione.

Acido carbopirrolico

```
CH——CH
||   ||
CH    C—CO2H
  \  /
   NH
```

$\mu\infty = 359$

Allo scopo di studiare il comportamento dell' acido carbopirrolico rispetto all' acido borico, io ho esaminato direttamente un campione assai bianco da me purificato tre anni addietro, e mantenuto per tutto questo tempo in un tubo chiuso alla lampada.

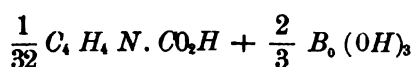
L' acido carbopirrolico purissimo è stato misurato per la prima volta dal D.r Angeli (1) il quale ha trovato per la costante di dissociazione il valore $100k = 0. 00403$. Come si vede dalle misure seguenti, il campione di acido carbopirrolico da me esaminato, malgrado il lungo tempo trascorso, ha dato numeri abbastanza vicini a quelli trovati dal D.r Angeli con un campione più puro.

(1) Vedi rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1892 Vol. 1°, 1° Sem. pag. 161.

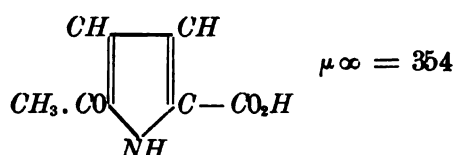
Le soluzioni vennero titolate pesando l' acido secco.

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	12.1	3.37	0.00368
64	16.9	4.71	0.00363
128	23.9	6.66	0.00372
256	33.2	9.25	0.00368
512	45.4	12.6	0.00358

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità:

$$\frac{1}{32} C_4 H_4 N . CO_2H + \frac{2}{3} B_0 (0H)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	11.1	3.09	0.00308
2	64	16.2	4.51	0.00333
4	128	23.3	6.49	0.00351
8	256	32.7	9.11	0.00356
16	512	45.2	12.6	0.00355

Acido Acetilcarbopirrolico.

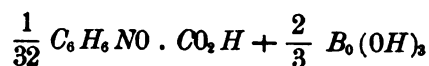
$$\begin{array}{c} CH = CH \\ CH_3 . CO\!\!-\!C \quad C - CO_2H \\ NH \end{array} \qquad \mu\infty = 354$$

Devo il preparato esaminato alla cortesia del chiarissimo Prof. Ciamician. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina.

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	31.8	8.98	0.0277
64	44.8	12.7	0.0288
128	62.1	17.5	0.0290
256	84.5	23.9	0.0293
512	111.0	31.4	0.0281

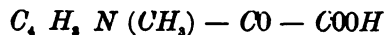
$$100k = 0.0290$$

Il D.r Angeli il quale ha misurato per la prima volta (1) la conducibilità elettrica dell' acido acetilcarbopirrolico, ha trovato, in accordo coi miei risultati, il valore $100\ k = 0.\ 0305$.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità.

$$\frac{1}{32}\ C_6H_6NO\ .\ CO_2H + \frac{2}{3}\ B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	28. 6	8. 08	0. 0222
2	64	42. 2	11. 9	0. 0252
4	128	60. 1	17. 0	0. 0270
8	256	82. 4	23. 3	0. 0276
16	512	110	31. 1	0. 0274

Acido n-metil-α-pirrilgliossilico

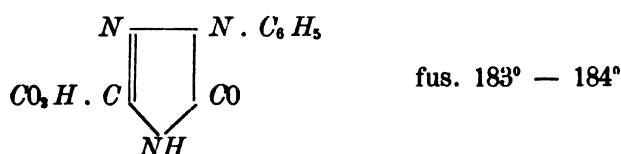
$$C_4\ H_3\ N\ (CH_3) - CO - COOH$$

Sebbene io mi sia servito di un campione di acido purificato per cristallizzazione del benzolo, e fus. esattamente a 142°. 5, non posso tuttavia pubblicare i risultati ottenuti, perchè il preparato, che io possedeva in assai piccola quantità, non era ancora sufficientemente puro da permettere uno studio di conducibilità elettrica. Questa sostanza è un acido molto forte (2), e particolarmente per gli acidi forti, piccolissime traccie di impurezza producono un rapido decrescere nella costante di dissociazione. Dalle mie misure risulta però con sicurezza che l' acido n-metil-α-pirrilgliossilico si comporta esattamente, rispetto all' acido borico, come gli acidi i quali non offrono aumento nella conducibilità.

(1) Ibid. pag. 163.

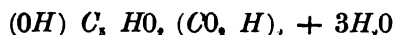
(2) $100k = 2\ .\ 7$ Vedi A. Angeli ibd. pag. 162.

Acido Fenilcarbopirrodiazolico

$$\begin{array}{c} N \text{———} N . C_6H_5 \\ CO_2H . C \parallel \quad \mid CO \\ NH \end{array}$$

fus. 183° — 184°

Questo acido mi venne favorito dal D.r Andreocci. È un acido forte, poco solubile nell'acqua, e si comporta anch' esso rispetto all'acido borico come quegli acidi che non danno aumento nella conducibilità.

Acido meconico

$$(OH)\ C_5\ HO_2\ (CO_2\ H)_2 + 3H_2O$$

Devo alla cortesia del Sig. Prof. Paternò un bel preparato di acido meconico cristallizzato in fogliette madreperlacee. Le soluzioni vennero preparate pesando l' acido idrato. I risultati ottenuti dallo studio della conducibilità elettrica delle soluzioni furono i seguenti:

v	μ_v	v	μ_v
32	413	256	594
64	471	512	635
128	542	1024	660

Come si vede, dall'esame dei valori di μ_v, l' acido meconico è uno di quegli acidi bibasici i quali sono nelle soluzioni acquose dissociati in un numero di joni superiore a due. La formola quindi $k = \frac{m^2}{(1-m)v}$ non è ad esso applicabile. L'Ostwald nel suo Lehrbuch der allg. Chemie (1) porta la seguente serie di valori per la conducibilità dell' acido meconico :

v	μ_v	v	μ_v
32	434	256	602
64	485	512	650
128	543	1024	694

(1) II, 883.

e questi valori di μ_v sono alquanto superiori a quelli ottenuti da me. Io ho perciò cristallizzato ancora il preparato dall'acqua, riscaldata a soli 80°, seccando poi l'acido meconico sul cloruro di calcio. Pesando, come prima, l'acido idrato secco, ho ottenuto risultati, entro il limite degli errori, identici a quelli già da me riportati:

v	μ_v	v	μ_v
32	413	512	635
64	477	1024	664
128	544	2048	670
256	596		

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento, ma invece la consueta diminuzione nella conducibilità.

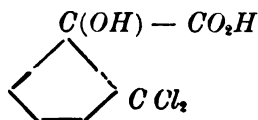
v	μ_v	v	μ_v
32	378	256	585
64	455	512	630
128	530		

Acido $C_6\ H_8\ Cl_3\ O_4$ (1)

$\mu\ \infty = 352$

Devo pure alla gentilezza del Prof. A. Hantzsch una certa quantità del sale ammonico, più stabile, di questo acido che si forma per azione del cloro sul fenolo in soluzione alcalina. Sebbene la costituzione di questa sostanza non sia ancora del tutto accertata, tuttavia essa contiene senza dubbio il gruppo

$C(OH) - CO_2H$

CCl_2

nella molecola pentametilenica.

Il sale ammonico venne replicatamente cristallizzato dall'acqua, e venne poscia trattato in soluzione acquosa con un eccesso di acido

(1) Hantzsch Berichts XX, 2782.

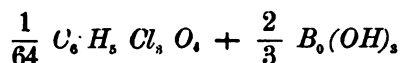
solforico diluito estraendo con etere. Ho cristallizzato finalmente l' acido dall' acqua, e venne seccato sopra l' acido solforico.

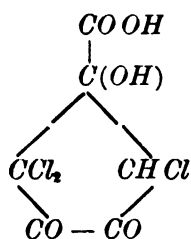
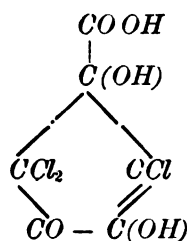
Come si vede dal decrescere dei valori 100k sotto segnati, il campione (fus. 177° con decomposizione) dell' acido $C_6\ H_5\ Cl_3\ O_4$ da me esaminato non era ancora perfettamente puro. È, come era da aspettarsi, un acido forte.

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	183	52.0	0.879
128	224	63.6	0.869
256	259	73.6	0.777
512	288	81.8	0.719

$$100k = 0.88$$

Aggiungendo acido borico si ebbe, adoperando lo stesso preparato, un sensibile *aumento* nella conducibilità :

$$\frac{1}{64}\ C_6\ H_5\ Cl_3\ O_4 + \frac{2}{3}\ B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	228	64.8	1.85
2	128	246	69.8	1.26
4	256	264	75.0	0.878

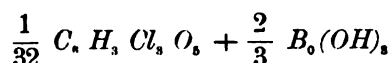
Acido triclorodichetopentametilenossicarbonico (1)

Devo egualmente al Prof. A. Hantzsch un preparato di questo acido il quale diede i seguenti risultati :

v	μ_v	v	μ_v
32	258	128	312
64	289	256	327

(1) Berl. Berichte XXI, 2432.

Da questi numeri non si può con sicurezza dedurre un valore esatto per la costante $100k$. Come si vede però l'acido misurato è, fra gli acidi organici, uno dei più forti, il suo coefficiente di affinità ha un valore prossimo a $100k = 6, 0$.

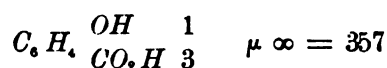
Aggiungendo acido borico si ebbero questi risultati:

$$\frac{1}{32} C_6 H_3 Cl_3 O_5 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	V	v	μ_v
1	32	257	4	128	310
2	64	288	8	256	325

Comparando i valori di μ_v di questo quadro con quelli delle corrispondenti soluzioni nel quadro precedente, si vede che l'acido borico non produce propriamente un aumento nella conducibilità; però si osserva che l' acido $C_6\ H_3\ Cl_3\ 0_5$ si comporta assai diversamente dagli acidi che non danno aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico, giacchè i valori corrispondenti di μ_v nei due quadri precedenti, sono nel limite degli errori identici.

Se si deve dunque ammettere, ciò che fino ad ora io ho sempre constatato, che l' aggiunta di acido borico per se sola, quando non avvengano azioni chimiche, mentre aumenta la viscosità delle soluzioni, diminuisca anche la conducibilità degli acidi disciolti; si è tratti anche a ritenere che fra l' acido borico e l'acido $C_6\ H_3\ Cl_3\ 0_5$, abbia luogo in soluzione acquosa una azione, paragonabile a quelle, che hanno luogo, fra l' acido borico e quegli ossiacidi, che presentano l' aumento nella conducibilità. Solamente in questo caso l' azione ha luogo forse fra un numero piccolo di molecole, ed inoltre la grande conducibilità dell'acido $C_6\ H_3\ Cl_3\ 0_5$, può mascherare quell' aumento che diversamente si avvertirebbe.

Acido metaossibenzoico

$$C_6 H_4 \begin{matrix} OH & 1 \\ CO_2 H & 3 \end{matrix} \qquad \mu\ \infty = 357$$

I differenti preparati di acido metaossibenzoico da me ritirati dal commercio erano assai impuri; non si poteva da essi conve-

nientemente ricavare un preparato atto allo studio della conducibilità. La casa Trommsdorff, dietro mio speciale invito, mi fornì una piccola quantità di acido metaossibenzoico esattamente fondente a 200°. La sostanza venne da me nuovamente cristallizzata dall' acqua bollente e seccata a 100°. Le soluzioni vennero preparate pesando la quantità calcolata di acido metaossibenzoico.

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	17.0	4.75	0.00740
64	24.1	6.74	0.00760
128	33.6	9.40	0.00762
256	46.1	12.9	0.00746
512	62.7	17.55	0.00729
1024	83.8	23.46	0.00702

Lo stesso preparato nuovamente cristallizzato dall' acqua bollente fondeva ancora esattamente a 200°, e diede i seguenti risultati :

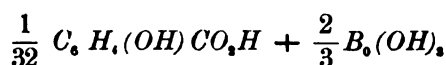
v	μ_v	$100m$	$100k$
32	17.0	4.75	0.00740
64	24.0	6.72	0.00756
128	33.7	9.44	0.00770
256	46.6	13.0	0.00764
512	63.7	17.8	0,00753
1024	85.9	24.1	0.00744

$$100k = 0.00760$$

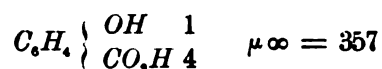
Ostwald ha trovato per l' acido metaossibenzoico (1) il valore alquanto maggiore $100k = 0.00867$; quale dei due valori si avvicini di più al vero io non lo posso decidere, tanto più non avendo l' Ostwald riportato il punto di fusione dell' acido da lui misurato. In ogni caso, anche in vista della differenza relativamente piccola, io ho creduto per lo scopo mio di potermi servire del preparato ottenuto, lasciando impregiudicata la questione se l' uno o l' altro dei valori di $100k$ sia più vicino al vero. Aggiungendo

(1) Zeit. s. Pys. Chem. III, 247.

acido borico non si osservò aumento di conducibilità ma invece la consueta diminuzione, sensibile solamente nelle soluzioni concentrate:

$$\frac{1}{32}\, C_6\, H_4\, (OH)\, CO_2H + \frac{2}{3} B_6\, (OH)_2$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	15. 2	4. 25	0. 00591
2	64	22. 9	6. 41	0. 00685
4	128	32. 8	9. 18	0. 00726
8	256	45. 9	12. 8	0. 00740
16	512	63. 0	17. 6	0. 00737
32	1024	85. 9	24. 1	0. 00744

Acido Paraossibenzoico

$$C_6H_4 \begin{cases} OH & 1 \\ CO_2H & 4 \end{cases} \qquad \mu\infty = 357$$

Venne purificato un prodotto di Kahlbaum, lavandolo prima con cloroformio e cristallizzando poi parecchie volte successive dall' acqua bollente. Fondeva costante a 213°, e diede all' analisi numeri concordanti colla formola $C_7\ H_6\ O_3$.

Le soluzioni vennero preparate pesando l' acido secco.

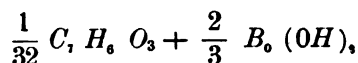
v	μ_v	$100m$	$100k$
32	10. 2	2. 86	0. 00263
64	14. 6	4. 09	0. 00272
128	20. 5	5. 74	0. 00273
256	28. 4	7. 95	0. 00268
512	39. 3	11. 0	0, 00265
1024	53. 6	15. 0	0. 00259

$100k = 0.\ 00268$

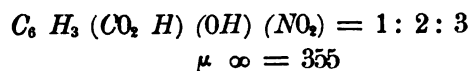
Lo stesso preparato cristallizzato ancora due volte nell' acqua bollente diede gli identici risultati.

L' Ostwald (1) ha trovato per il coefficiente di affinità dell'acido paraossibenzoico il valore medio $100k = 0.00286$.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità.

$$\frac{1}{32} C_7 H_6 O_3 + \frac{2}{3} B_o (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	9.34	2.61	0.00219
2	64	13.8	3.86	0.00242
4	128	19.9	5.57	0.00256
8	256	28.0	7.84	0.00260
16	512	38.6	10.8	0.00256

Acido o-nitrosalicilico

$$C_6 H_3 (CO_2 H) (OH) (NO_2) = 1:2:3$$
$$\mu \infty = 355$$

Venne ottenuto purificando un preparato di Schuchardt, e cristallizzando ripetutamente dall' acqua bollente; il preparato anidro, seccato a 100°—110° fondeva nettamente a 146°. Le soluzioni vennero preparate pesando l'acido secco.

v	μ_v	$100m$	$100k$
128	260	73.2	1.57
256	293	82.5	1.52
512	315	88.7	1.36

$$100k = 1.52$$

Questa costante concorda con quella trovata dall' Ostwald $100k = 1.57$, nelle più recenti determinazioni (2). Aggiungendo acido borico si osservò un *aumento* nella conducibilità:

$$\frac{1}{128} C_7 H_5 NO_5 + \frac{2}{3} B_o (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	274	76.9	2.00
2	256	297	83.6	1.67
4	512	316	89.0	1.41

$$\frac{1}{128} C_7 H_5 NO_5 + \frac{1}{2} B_o (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	272	76.6	1.96
2	256	296	83.4	1.63
4	512	316	89.0	1.41

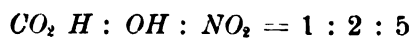
(1) Zeit. f. Phys. Chem. III, 247.

(2) Zeits. f. Phys. Ch. III, 260; Vedi le prime determinazioni ibd. I, 62.

L'aumento è relativamente piccolo, e questo si comprende osservando che l' acido nitrosalicilico è di per se un acido molto forte.

Acido p—nitrosalicilico

$$CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$$

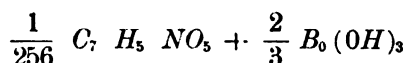
$$\mu\,\infty = 355$$

Venne ottenuto purificando un preparato di Schuchardt per successive cristallizzazioni dall' acqua bollente. L' acido seccato a 110° fondeva nettamente a 228°—228°. 5.

v	μ_v	$100m$	$100k$
256	261	78. 5	0. 797
512	295	83. 1	0. 798
1024	316	89. 0	0. 704

$$100k = 0.797$$

Questi valori concordano meglio colle prime misure pubblicate dall' Ostwald nello Zeitschrift für physik. Chemie, Vol. I pag. 62, anzichè colle ultime (1), per le quali l' a. trova il valore alquanto maggiore : $100k = 0.89$.

Aggiungendo acido borico si ottenne un *aumento* nella conducibilità :

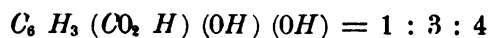
$$\frac{1}{256}\, C_7\, H_5\, NO_5 + \frac{2}{3}\, B_0\, (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$
1	256	286	80. 5
2	512	330	92. 9
4	1024	335	94. 3

Anche dunque per l'acido p—nitrosalicilico, in parte per la medesima ragione, l'aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico è senza confronto più piccola di quella che si osserva per l' acido salicilico. (2)

(1) Vedi lo stesso Zeit. III, 260.

(2) Vedi la mia prima Memoria nella Gazzetta Chimica XXI, Vol. II.

Acido Protocatechico

$$C_6\ H_3\ (CO_2\ H)\ (OH)\ (OH) = 1 : 3 : 4$$

$$\mu\ \infty = 356$$

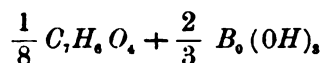
Venne ottenuto purificando un preparato di Trommsdorff per successive cristallizzazioni dall' acqua bollente. Fondeva costantemente a 199°. Le soluzioni vennero preparate pesando l'acido secco.

v	μ_v	$100m$	$100k$
8	4. 74	1. 33	0. 00224
16	7. 30	2. 05	0. 00268
32	10. 6	2. 98	0. 00286
64	15. 2	4. 27	0. 00297
128	21. 6	6. 06	0. 00305
256	30. 2	8. 48	0. 00307
512	43. 0	12. 1	0. 00345

Come si vede i valori di $100k$ vanno col crescere della diluizione lentamente aumentando. L' Ostwald il quale ha osservato per la prima volta questa anomalia nell' acido protocatechico (1), nota che essa potrebbe spiegarsi ammettendo nelle soluzioni più concentrate degli aggruppamenti molecolari $(C_7\ H_6\ O_4)_n$. A me è sembrato che si debba ammettere che l'aumento di conducibilità sia dovuto almeno in parte all' azione degli elettrodi ; nelle mie soluzioni io ho infatti osservato un rapido imbrunimento , e, ripetendo le misure dopo un certó intervallo di tempo, anche un conseguente aumento nella conducibilità. A prescindere però da questo, le misure mie e quelle dell' Ostwald vanno bene d' accordo fra di loro. Ostwald accetta come valore più probabile del coefficiente di affinità dell' acido protocatechico il valore $100k = 0.0033$.

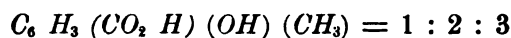
(1) Zeit. f. Phys. Ch. III, 250.

Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità:

$$\frac{1}{8} C_7H_6O_4 + \frac{2}{3} B_6(OH)_3$$

V	v	μ_v	100m	100k
1	8	6.44	1.81	0.00417
2	16	8.08	2.27	0.00329
4	32	11.2	3.15	0.00320
8	64	15.6	4.38	0.00314
16	128	21.7	6.09	0.00309
32	256	30.4	8.53	0.00311
64	512	42.8	12.0	0.00319

Se si paragona l'acido protocatechico agli ossiacidi egualmente conduttori e che danno pure aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico, si osserva che per l' acido protocatechico questo aumento è relativamente molto piccolo.

Acido orto — cresotinico

$$C_6H_3(CO_2H)(OH)(CH_3) = 1:2:3$$

$$\mu\ \infty = 354$$

Venne ottenuto purificando per successive cristallizzazioni dall' acqua bollente un preparato di Trommsdorff. Fondeva costantemente a 166°—167°, e le sue soluzioni acquose trattate con cloruro ferrico davano origine ad una colorazione violetta. È una sostanza, a freddo, poco solubile nell' acqua:

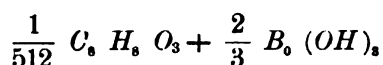
v	μ_v	100m	100k
512	178	50.2	0.0988
1024	218	61.6	0.0966

$$100k = 0.0988$$

Come si vede, l' acido ortocresotinico, che è un *omologo* dell'acido salicilico, può anche per rapporto alla conducibilità elettrica

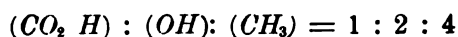
venire paragonato a questo, pel quale si ha un coefficiente di affinità eguale a $100k = 0.102$ (1).

Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità:

$$\frac{1}{512} C_8 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_8$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	512	253	71.5	0.351
2	1024	271	76.6	0.245

Sebbene io non abbia misurato per l' acido salicilico in presenza di acido borico una soluzione corrispondente a questa misurata per l' acido ortocresotinico, si può però dall' esame attento dei valori ottenuti (2), dedurre che per entrambi gli acidi l' aumento è dello stesso ordine di grandezza.

Acido Meta — cresotinico

$$(CO_2 H) : (OH) : (CH_3) = 1 : 2 : 4$$

$$\mu \infty = 354$$

Ottenuto cristallizzando prima dall' alcool diluito, e poi successivamente per diverse volte dall' acqua, un preparato di Trommsdorff.

Fondeva costantemente a 177°. Le soluzioni, come per gli altri acidi cresotinici, vennero preparate pesando l' acido secco:

v	μ_v	$100m$	$100k$
512	162	45.7	0.0754
1024	202	57.0	0.0738

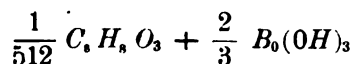
$$100k = 0.0754$$

---

(1) Ostwald Zeit. f. Phys. Ch. III, 247; e Magnanini, Gazzetta chimica XXI Vol. II.

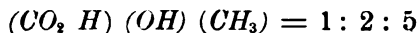
(2) Vedi anche la mia memoria della Gazzetta chimica XXI, Vol. II.

Aggiungendo acido borico si ebbe il seguente risultato:

$$\frac{1}{512} C_8 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	512	259	73. 2	0. 391
2	1024	273	77. 1	0. 254

Come si vede in questo caso l' *aumento* è dello stesso ordine di grandezza di quello osservato per l'acido ortocresotinico, è però alquanto maggiore, forse perchè l'acido metacresotinico è alquanto più debole.

Acido para - cresotinico

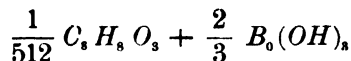
$$(CO_2\ H)\ (OH)\ (CH_3) = 1 : 2 : 5$$

$$\mu\ \infty = 354$$

Anche questo isomero venne ottenuto cristallizzando quattro o cinque volte dall'acqua bollente un preparato di Trommsdorff. Fondeva costantemente a 151°.

v	μ_v	$100m$	$100k$
512	172	48. 6	0. 0896
1024	212	59. 9	0. 0873

$$100k = 0,089$$

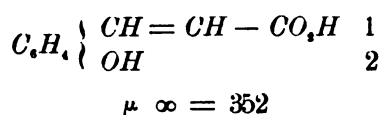
Come si vede il suo coefficiente di affinità sta fra quello dei due isomeri precedenti.

$$\frac{1}{512} C_8 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	512	261	73. 7	0. 403
2	1024	275	77. 6	0. 263

L' *aumento* è dello stesso ordine di grandezza di quello osservato per l' acido metacresotinico.

Acido orto - cumarico

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{ll} CH = CH - CO_2H & 1 \\ OH & 2 \end{array} \right.$$

$$\mu\ \infty = 352$$

Venne da me preparato saponificando, secondo il metodo di Ebert (1), la cumarina con alcoolato sodico. Dopo parecchie cristallizzazioni dell'acqua bollente il preparato fondeva costantemente a 208°. 5. Preparando le soluzioni colle quantità necessarie . pesate, di acido seccato a 100°, si ebbero questi risultati:

v	μ_v	$100m$	$100k$
256	26. 8	7. 61	0. 00244
512	37. 4	10. 6	0. 00245
1024	51. 7	14. 7	0. 00247

$$100k = 0.\ 00245$$

Lo stesso preparato cristallizzato ancora due volte dall'acqua bollente diede gli stessi risultati:

v	μ_v	$100m$	$100k$
256	27. 0	7. 67	0. 00249
512	37. 7	10. 7	0. 00250
1024	52. 4	14. 9	0. 00255

$$100k = 0.\ 00250$$

Questi valori sono abbastanza in accordo colla cifra $100k$ = 0. 00214 trovata dall' Ostwald (2).

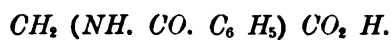
$$\frac{1}{512}\ C_9\, H_8\, O_3 + \frac{1}{3}\ B_0\, (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	512	38. 1	10. 8	0. 00256
2	1024	52. 8	15. 0	0. 00259

(1) Liebig's Annalen 226, 351.
(2) Zeitsch. III, 277.

Che coll' acido borico non si ottenga la consueta diminuzione di conducibilità, deve ascriversi probabilmente al fatto che l' acido ortocumarico, alle diluizioni sperimentate, ha una conducibilità elettrica λ molto piccola, di fronte alla quale la conducibilità propria all' acido borico non si può più trascurare.

Acido ippurico

$$CH_2 \,(NH.\, CO.\, C_6\, H_5)\, CO_2\, H.$$

$$\mu\ \infty = 350$$

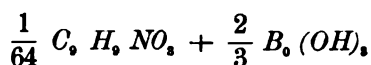
Venne ottenuto purificando un preparato di Trommsdorff per successive cristallizzazioni dall' acqua bollente. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite servendomi della fenolftaleina quale indicatore.

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	38.6	11.0	0.0212
128	53.6	15.3	0.0216
256	73.4	21.0	0.0218
512	98.4	28.1	0.0215

$$100k = 0.\ 0216$$

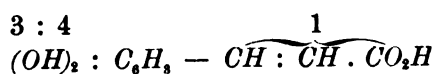
Ostwald (1) ha trovato il valore $100k = 0.\ 0222$.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità ma invece la consueta piccola diminuzione.

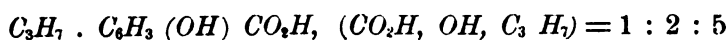
$$\frac{1}{64}\, C_9\, H_9\, NO_3 + \frac{2}{3}\, B_0\, (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	35.5	10.1	0.0179
2	128	51.4	14.7	0.0198
4	256	71.7	20.5	0.0206
8	512	97.2	27.8	0.0209

(1) Zeit III, 190.

Acido caffeico

$$\overset{3\,:\,4}{(OH)_2} : C_6H_3 - \overset{1}{CH : CH . CO_2H}$$

Per questa sostanza io ho osservato un *aumento piccolissimo* nella conducibilità per aggiunta di acido borico.

Acido cumofenolcarbonico

$$C_3H_7 \,.\, C_6H_3\,(OH)\,CO_2H, \quad (CO_2H,\ OH,\ C_3\,H_7) = 1 : 2 : 5$$

$$\mu\,\infty = 350$$

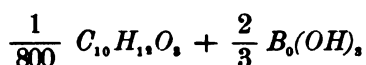
Devo il preparato alla cortesia del prof. Paternò. La sostanza venne cristallizzata ancora dall' acqua con aggiunta di poco alcool.

Fondeva a 121°, 5 e le sue soluzioni acquose davano origine con cloruro ferrico ad una colorazione violetta. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina; la sostanza è pochissimo solubile nell' acqua.

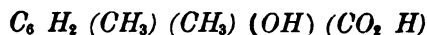
v	μ_v	$100m$	$100k$
800	185	52. 8	0. 0738
1600	225	64. 2	0. 0721

$$100k = 0.0738$$

L' acido cumofenolcarbonico si può dunque, per rapporto alla conducibilità, paragonare agli acidi cresotinici dei quali è un omologo. Aggiungendo acido borico si ottenne, in modo analogo come per gli acidi cresotinici e per l'acido salicilico, un notevole *aumento* nella conducibilità.

$$\frac{1}{800}\, C_{10}H_{12}O_3 + \frac{2}{3}\, B_0(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	800	268	76. 6	0, 314
2	1600	276	78. 8	0. 183

Acido Paraxilenolcarbonico (1)

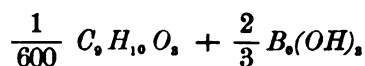
$C_6 H_2 (CH_3) (CH_3) (OH) (CO_2 H)$

$\mu \infty = 350$

Devo anche questo preparato alla cortesia del Prof. Paternò; prima di eseguire le misure io ho cristallizzato la sostanza dall' acqua con aggiunta di un poco di alcool; l' acido è assai poco solubile nell' acqua.

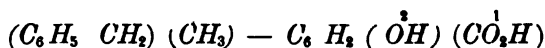
v	μ_v	100m	100k
600	158	45. 1	0. 0617
1200	196	56. 0	0. 0595

100k = 0. 0600

Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità.

$$\frac{1}{600} C_9 H_{10} O_3 + \frac{2}{3} B_2(OH)_3$$

V	v	μ_v	100m	100k
1	600	247	70. 6	0. 283
2	1200	260	74. 2	0. 178
4	2400	266	76. 0	0. 100

Acido Benzilcresotinico (2)

$(C_6 H_5 \ CH_2) (CH_3) - C_6 H_2 (\overset{2}{O}H) (\overset{1}{CO_2}H)$

Inviatomi anche esso dal Prof. Paternò. Il preparato venne cristallizzato dall' acqua con aggiunta di un poco di alcool. È estremamente poco solubile nell' acqua a freddo. Una soluzione satura contiene la grammimolecola in un volume superiore ai 5000 litri; anche però a questa enorme diluizione l' aggiunta di acido borico produce un *aumento* di conducibilità tale da non potersi unicamente ascrivere alla conducibilità, propria all' acido borico.

(1) Oliveri Gazz. chimica XII, 166.

(2) Paternò e Mazzara Gazz. chimica VIII, 304.

Acido β - resorcilico

m — diossibenzoico assimmetrico: $(CO_2 H) : (OH) : (OH) : = 1 : 2 : 4$ (1)

$$\mu \infty = 356$$

Venne da me preparato secondo il metodo di A. Bistrzycki e St. v. Kostanecki (2), riscaldando la resorcina in soluzione acquosa con bicarbonato potassico, e cristallizzando poi il prodotto greggico replicatamente dall' acqua bollente.

I diversi autori (3) danno per l' acido β-resorcilico punti di decomposizione differenti; il mio preparato seccato a 105°, fondeva decomponendosi a 206°; le soluzioni vennero stabilite pesando l' acido secco. Lo studio della conducibilità elettrica diede questi risultati:

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	56.8	15.9	0.0474
128	78.6	22.1	0.0490
256	105	29.5	0.0482
512	138	38.8	0.0481
1024	175	49.1	0.0462

$$100m = 0.0480$$

Lo stesso preparato cristallizzato due volte dall' acqua bollente, e seccato a 105°, fondeva ancora decomponendosi a 206°, e diede i seguenti risultati:

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	57.0	16.0	0.0476
128	78.5	22.1	0.0487
256	105	29.5	0.0482
512	139	39.0	0.0487
1024	176	49.4	0.0471

$$100k = 0.0482$$

(1) Beilstein, Lehrbuch der org. Ch. II, 1117.
(2) Berl. Berichte XVIII, 1983.
(3) Berl. Berichte XVIII 1985.

Ostwald (1) ha trovato per l' acido resorcilico 1 : 2 : 4 il valore $100k = 0.0515$.

Aggiungendo acido borico si ottenne un *aumento* nella conducibilità:

$\frac{1}{64} C_7 H_6 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	64	152	42.7	0.496
2	128	162	45.5	0.297
4	256	172	48.3	0.176
8	512	184	51.7	0.108
16	1024	199	55.9	0.0691

$\frac{1}{32} C_7 H_6 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	32	130	36.5	0.655
2	64	136	38.2	0.369
4	128	143	40.1	0.210
8	256	152	42.7	0.147

$\frac{1}{32} C_7 H_6 O_4 + \frac{1}{2} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	32	126	35.4	0.605
2	64	131	36.8	0.334
4	128	136	38.2	0.184
8	256	146	41.0	0.111
16	512	162	45.5	0.0742
32	1024	187	52.5	0.0568

$\frac{1}{32} C_7 H_6 O_4 + 0,05 B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	32	76.8	21.6	0.186
2	64	79.8	22.4	0.101
4	128	91.4	25.7	0.0695
8	256	113	31.7	0.0574
16	512	142	39.9	0.0516
32	1024	176	49.4	0.0471

$\frac{1}{320} C_7 H_6 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	320	227	63.7	0.349
2	640	243	68.2	0.228
4	1280	257	72.2	0.146

$\frac{1}{640} C_7 H_6 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	640	260	73.0	0.308
2	1280	275	77.2	0.204

Acido Pirogallolcarbonico

$C_6 H_2 (OH)_3 . COOH, \ COOH : OH : OH : OH = 1 : 2 : 3 : 4$

$\mu \infty = 356$

Da me preparato riscaldando il pirogallolo con bicarbonato potassico in soluzione acquosa (2). Le soluzioni vennero stabilite pesando l' acido idrato $3 [C_6 H_2 (OH)_3 COOH] + H_2O$, secco di umidità.

v	μ_v	100m	100k
64	59.7	16.8	0.0529
128	81.3	22.8	0.0526
256	109	30.6	0.0527
512	144	40.4	0.0535
1024	179	50.3	0.0498

$100k = 0.0527$

(1) Zeit. III, 249; invece di α-resorcilico leggi: β-resorcilico.
(2) Vedi St. von Kostanecki, Berl. Berichte XVIII, 3205.

Sebbene per azione degli elettrodi, durante le misure, le soluzioni fossero diventate molto brune, io ho ottenuto per l'acido pirogallolcarbonico un valore $100k$ assai costante per le differenti diluizioni. Ostwald (1) ha trovato il valore medio $100k = 0.055$, variabile nell'intervallo $100k = 0.0501 - 0.0577$ per diluizioni comprese fra $v = 64$ e $v = 1024$.

Aggiungendo acido borico si ebbero notevoli *aumenti* nella conducibilità.

$\frac{1}{64} C_7 H_6 O_5 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	163	45.8	0.604
2	128	175	49.1	0.370
4	256	184	51.6	0.215
8	512	193	54.2	0.125
16	1024	205	57.6	0.0764

$\frac{1}{32} C_7 H_6 O_5 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	138	38.7	0.764
2	64	147	41.3	0.453
4	128	153	43.0	0.252
8	256	161	45.2	0.146
16	512	173	48.5	0.0895
32	1024	189	53.1	0.0586

$\frac{1}{32} C_7 H_6 O_5 + \frac{1}{2} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	132	37.0	0.680
2	64	138	38.7	0.383
4	128	142	39.9	0.207
8	256	152	42.7	0.124
16	512	166	46.6	0.0794

$\frac{1}{64} C_7 H_6 O_5 + 0.05 B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	98.6	27.7	0.166
2	128	107	30.0	0.101
4	256	125	35.1	0.0742
8	512	151	42.4	0.0610
16	1024	180	50.5	0.0504

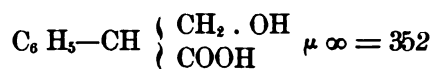
Si ottiene, per l'acido pirogallolcarbonico, come in generale per gli altri ossiacidi, un aumento considerevole della costante anche in soluzioni diluitissime purchè si aggiunga una quantità di acido borico, per rapporto a quella dell'acido organico molto più considerevole :

$\frac{1}{640} C_7 H_6 O_5 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	640	268	75.2	0.356
2	1280	280	78.6	0.225
4	2560	285	80.0	0.125

(1) Zeit. f. Phys. Ch. III, 253.

Acido tropico

$$C_6H_5—CH \begin{cases} CH_2 . OH \\ COOH \end{cases} \quad \mu \infty = 352$$

Ho ricevuto dalla casa Trommsdorff un preparato di acido tropico, abbastanza puro, il quale fondeva nettamente a 117°—118°. Le sue soluzioni diedero per la conducibilità elettrica, valori abbastanza vicini a quelli trovati dall'Ostwald. Se anche il preparato non era purissimo, ciò non ha grande importanza, essendo l'acido tropico uno di quegli ossiacidi i quali non danno aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico. Le soluzioni furono titolate con acqua di barite e fenolftaleina.

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	17.2	4.88	0.00781
64	24.2	6.87	0.00792
128	33.9	9.62	0.00800
256	46.9	13.3	0.00797
512	64.0	18.2	0.00790
1024	86.0	24.4	0.00768

$$100k = 0.00790$$

Ostwald (1) ha trovato il valore medio $100k = 0.00750$.
Aggiungendo acido borico si ebbero questi risultati:

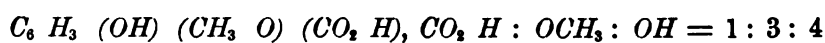
$\frac{1}{32} C_9H_{10}O_3 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	16.1	4.57	0.00684
2	64	23.5	6.68	0.00746
4	128	33.3	9.46	0.00772
8	256	46.3	13.2	0.00778

$\frac{1}{128} C_9H_{10}O_3 + \frac{2}{3} B_0(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	32.6	9.26	0.00739
2	256	46.1	13.1	0.00771

Acido vanillinico

$$C_6H_3(OH)(CH_3O)(CO_2H),\ CO_2H : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4$$

$$\mu \infty = 354$$

Le esperienze vennero fatte sopra un bel campione di acido vanillinico fondente a 208°, fornitomi dalla casa Trommsdorff. Es-

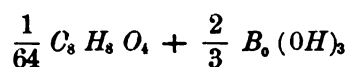
(1) Zeit. III, 272.

sendo l' acido vanillinico uno di quegli acidi che non danno aumento coll'acido borico, io non ho creduto necessario di purificare ulteriormente il prodotto esaminato. Le seguenti misure servono dunque unicamente per dimostrare che l'acido vanillinico presenta per l'influenza dell'acido borico una leggera diminuzione nella conducibilità.

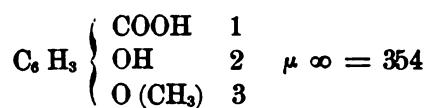
v	μ_v	$100m$	$100k$
64	15. 6	4. 41	0. 00317
128	22. 3	6. 30	0. 00331
256	31. 6	8. 92	0. 00341
512	43. 7	12. 3	0. 00338
1024	60. 4	17. 1	0. 00342

Ostwald (1) ha trovato il valore $100k = 0.\ 00298$.

Aggiungendo acido borico si ebbero questi risultati:

$$\frac{1}{64} C_8 H_8 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	14. 6	4. 12	0. 00277
2	128	21. 7	6. 13	0. 00313
4	256	31. 2	8. 81	0. 00333

Acido Guaiacolcarbonico

$$C_6 H_3 \begin{cases} COOH & 1 \\ OH & 2 \\ O\,(CH_3) & 3 \end{cases} \quad \mu\,\infty = 354$$

Questa sostanza si forma per azione dell' acido carbonico sul sale sodico del guaiacolo (2). Il preparato mi venne fornito dalla casa Schuchardt; cristallizzandolo ripetutamente dall' acqua bollente lo ottenni purissimo, e fondente costantemente a 149° — 149°. 5. Le sue soluzioni acquose davano luogo, con cloruro ferrico, ad una bella colorazione violetto - azzurra.

(1) Zeit. III, 266.
(2) Bericht über Patente, nei Berl. Ber. XXIII, 418c.

Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina.

v	μ_v	$100m$	$100k$
128	121	34. 1	0. 138
256	157	44. 3	0. 138
512	197	55. 6	0. 136
1024	235	66. 3	0. 128

$100m = 0.138$

Come si vede, la conducibilità dell' acido guaiacolcarbonico è di poco superiore a quella dell' acido salicilico.

Aggiungendo acido borico si ebbero notevoli *aumenti* nella conducibilità :

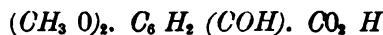
$\frac{1}{128} C_8 H_8 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	197	55. 6	0. 544
2	256	211	59. 6	0. 343
4	512	227	64. 1	0. 223
8	1024	242	68. 4	0. 145

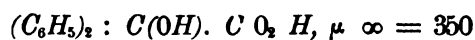
$\frac{1}{128} C_8 H_8 O_4 + 0.05 B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	141	39. 8	0. 206
2	256	168	47. 4	0. 167
4	512	199	56. 2	0. 141
8	1024	232	65. 5	0. 122

Acido opianico

$(CH_3 O)_2 . C_6 H_2 (COH) . CO_2 H$

Vennero fatte con questa sostanza solamente alcune esperienze d' indole qualitativa. Non si osservò aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico.

Acido benzilico (difenilglicolico)

$(C_6H_5)_2 : C(OH) . C O_2 H, \mu \infty = 350$

Il preparato mi venne inviato dal D.r J. Wagner in Lipsia. Cristallizzato ancora replicatamente dall' acqua bollente, scolorando con carbone animale, fondeva a 150°, e diede i seguenti risultati:

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	75. 0	21. 4	0. 0909
128	101	28. 8	0. 0910
256	133	38. 0	0. 0909
512	170	48. 5	0. 0890

$100k = 0.091$

Questi risultati concordano bene con quelli ottenuti da Bethmann (1), il quale ha trovato per l' acido benzilico il valore $100k = 0.092$.

Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità:

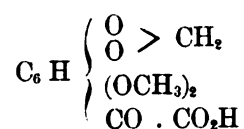
$\frac{1}{64} C_{14} H_{12} O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	158	45.1	0.579
2	128	168	48.0	0.346
4	256	174	49.7	0.192
8	512	180	51.4	0.106

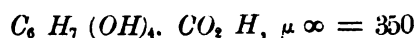
$\frac{1}{64} C_{14} H_{12} O_3 + 0.05 B_0 (OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	140	40.0	0.416
2	128	147	42.0	0.238
4	256	156	44.6	0.140
8	512	170	48.5	0.089

Acido apionchetonico

$$C_6 H \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ CO \, . \, CO_2H \end{cases}$$

Per questa sostanza non si osservò aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico.

Acido chinico

$$C_6 \, H_7 \, (OH)_4 . \, CO_2 \, H, \; \mu \infty = 350$$

Vennero adoperati due campioni di acido di differente provenienza. Uno di essi faceva parte della collezione di prodotti di questo Laboratorio, e venne purificato ulteriormente per cristallizzazione dell'alcool alquanto diluito. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina.

v	μ_v	$100m$	$100k$
16	23, 2	6, 63	0, 0294
32	32, 7	9, 34	0, 0297
64	45, 2	12, 9	0, 0298
128	61, 4	17, 5	0, 0292
256	82, 4	23, 5	0, 0282
512	10 8	30, 9	0, 0270

$100k = 0, 0290.$

(1) Zeit. V, 422.

Un altro preparato di acido chinico, purificato allo stesso modo, diede i medesimi risultati.

v	μ_v	100m	100k
8	16. 4	4. 68	0. 0287
16	23. 2	6. 63	0. 0294
32	32. 5	9. 28	0. 0297
64	44. 8	12. 8	0. 0294
128	60. 6	17. 3	0. 0282
256	81. 3	23. 2	0. 0274
512	107	30. 6	0. 0263

$$100\,k = 0.0285$$

Questi valori per la conducibilità sono alquanto inferiori a quelli trovati dall'Ostwald (1). Le due serie di valori di 100k sono abbastanza costanti, e concordano sufficientemente fra loro (2). Aggiungendo acido borico si ottennero *aumenti* assai considerevoli nella conducibilità :

$\frac{1}{8}\,C_7\,H_{12}\,O_6 + \frac{2}{3}\,B_0\,(OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	8	93. 7	26. 8	1. 23
2	16	91. 7	26. 2	0. 582
4	32	85. 8	24. 5	0. 248
8	64	81. 0	23. 1	0. 109
16	128	81. 7	23. 3	0. 0554
32	256	92. 4	26. 4	0. 0370
64	512	112	32. 0	0. 0294
128	1024	138	39. 4	0. 0250

$\frac{1}{16}\,C_7\,H_{12}\,O_6 + \frac{2}{3}\,B_0\,(OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	16	102	29. 1	0. 746
2	32	101	28. 8	0. 365
4	64	96. 4	27. 5	0. 163
8	128	95. 4	27. 3	0. 0798
16	256	102	29. 1	0. 0467
32	512	120	34. 3	0. 0351

$\frac{1}{640}\,C_7\,H_{12}\,O_6 + \frac{2}{3}\,B_0\,(OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	640	220	62. 8	0. 166

$\frac{1}{64}\,C_7\,H_{12}\,O_6 + \frac{2}{3}\,B_0\,(OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	64	123	35. 1	0. 297
2	128	127	36. 3	0. 162
4	256	132	37. 7	0. 890
8	512	142	40. 6	0. 542
16	1024	160	45. 7	0. 376

$\frac{1}{16}\,C_7\,H_{12}\,O_6 + 0{,}05\,B_0\,(OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	16	55. 8	15. 9	0. 189
2	32	51. 8	14. 8	0. 0802
4	64	544	15. 5	0. 0447
8	128	65. 0	18. 6	0. 0332
6	256	83. 2	23. 8	0. 0290
12	512	108	30. 9	0. 0270

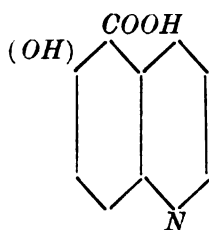
(1) Lehrbuch der allg. Chemie I Anfl. II vol. p. 883.

(2) Vedi Eykman, Berl. Ber. XXIV pag. 1298.

Acido paraossichinolinortocarbonico

$COOH$

(OH)

N

fus. 260°—262° con decomp.

Inviatomi dal Prof. Hantzsch. La sostanza è quasi insolubile nell' acqua, tuttavia io ho osservato qualitativamente un *aumento* nella conducibilità; inoltre in presenza di acido borico, l' acido paraossichinolinortocarbonico è alquanto più solubile, evidentemente per l'azione chimica che le due sostanze esercitano fra di loro nelle soluzioni acquose.

Gli acidi *picolinico* e *nicotinico* non diedero invece aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico.

CONCLUSIONE

Cercando di riassumere i risultati più importanti da me ottenuti nello studio della influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica degli acidi organici; e considerando tutte le esperienze contenute in questo, e nei miei precedenti lavori, si è condotti alle seguenti conclusioni:

a) Nelle soluzioni acquose degli acidi organici non contenenti ossidrile, l'acido borico non determina mai un aumento nella conducibilità elettrica. Il numero degli acidi di questa specie da me esaminati non è veramente tanto considerevole, come avrebbe facilmente potuto essere; tuttavia io credo che la conclusione, tratta dalle mie ricerche, non possa lasciare motivo a nessun dubbio, anche perchè fra gli acidi esaminati vi stanno i rappresentanti delle specie di

acidi più differenti. Gli acidi pei quali vennero fatte misure esatte sono infatti i seguenti :

Acetico *, *benzoico* *, *butirrico* *, *succinico* *, *crotonico* *, *levulinico*, *idrochelidonico*, *piromucico*, *isodeidroacetico*, *carbopirrolico*, *acetilcarbopirrolico*, *n-metil-α-pirrilgliossilico*, *meconico*, *ed ippurico* ; oltre ad altri acidi, quali *il formico*, *l' ossalico*, *l' apionchetonico*, *l' aspartico*, il *canforico*, il *piruvico*, *l'opianico*, il *valerianico*, il *monocloroacetico*, il *nicotinico*, il *picolinico* ed altri ancora, pei quali *non* venne constatato aumento nella conducibilità per aggiunta di acido borico.

Ora se si esaminano i valori di $100k$, per tutte le differenti soluzioni degli acidi sopramenzionati, fatte con aggiunta di acido borico, si osserva che questi valori non sono mai superiori al valore normale; solamente vi sono, di poco, inferiori nelle soluzioni contenenti, nella unità di volume una maggiore quantità di acido borico disciolto. È questo, io credo, il modo più comodo di fare il confronto, ed è per ciò che, per ogni soluzione, io ho calcolato il valore di $100k$, sebbene questo valore non abbia più quel significato fisico, che, in base alla teoria della dissociazione elettrolitica acquista per le soluzioni acquose degli acidi puri.

b) Nelle soluzioni acquose degli ossiacidi i quali contengono almeno un ossidrile alcoolico in posizione α *col carbossile, nonchè nelle soluzioni degli ossiacidi aromatici contenenti almeno un ossidrile fenico in posizione orto col carbossile, l'acido borico determina sempre un aumento nella conducibilità*; e questa regola sembra indipendente dagli altri gruppi o radicali contenuti nella molecola, e dalla natura o costituzione degli ossiacidi esaminati. È anche indifferente se l'ossidrile che determina l' aumento, sia legato ad un atomo di carbonio o primario, o secondario, ovvero anche terziario.

Gli aumenti che si osservano dipendono, in modo più particolare, sopratutto poi dalla diluizione dalle soluzioni, e dalle quantità di acido borico messe in presenza di una medesima quantità dell'ossiacido esaminato.

* Le misure degli acidi segnati con asterisco, si trovano nella mia Memoria pubblicata nella Gazzetta chimica XXI.

Tutto questo risulta dall' esame attento delle misure di conducibilità delle soluzioni da me studiate; delle quali misure non sarebbe difficile, dato un certo numero di grammimolecole di uno degli acidi esaminati e di acido borico, assieme disciolte, il calcolare col metodo grafico, e con una certa approssimazione, la conducibilità elettrica di una soluzione non ancora sperimentata direttamente. Sarebbero così resi più facili dei confronti.

Le conducibilità elettriche delle soluzioni contenenti contemporaneamente un ossiacido e l' acido borico, sono però quantità molto complesse, poco adatte a confronti stochiometrici, e non credo che, almeno per ora, si possa con considerazioni teoriche, da esse ricavare nessuna funzione più adatta a tale scopo. Si deve infatti riflettere a ciò; che in queste soluzioni l'ossiacido è in parte combinato coll' acido borico col quale forma un nuovo elettrolito, del quale non si conosce nè il grado di concentrazione, nè quello di dissociazione, e nemmeno il numero degli joni in cui esso si trova dissociato. Quella parte di ossiacido poi, ed è la maggior parte, la quale non è combinata all' acido borico non può conservare il proprio grado di dissociazione elettrolitica a cagione della influenza esercitata dalla combinazione contenente acido borico, giacchè questa combinazione con ogni probabilità contiene dell' idrogeno come jone. In simili casi si comprende che la teoria delle soluzioni isoidriche non può trovare una applicazione. Oltre di questo poi nulla è conosciuto per rispetto al volume ed alla temperatura, sulle condizioni dell'equilibrio chimico che esiste fra l'ossiacido, l' acido borico, e la loro combinazione in seno all' acqua. Anche volendo ammettere che simili equilibrii sieno per tutti gli acidi dello stesso ordine, le variazioni almeno per rispetto alla temperatura sarebbero per ogni caso differenti.

Quello che si può con sicurezza affermare è questo: gli ossiacidi si combinano con acido borico, in soluzione acquosa, parzialmente, formando degli elettroliti la cui conducibilità elettrica è assai maggiore di quella dell' acido da cui provengono; questa combinazione viene sempre notevolmente dissociata dall' acqua (1).

(1) Vedi le mie precedenti pubblicazioni nella Gazzetta Chimica.

Ho riunito, nel seguente quadro, tutti gli ossiacidi fin qui sperimentati, e contenenti l'ossidrile alcoolico in posizione *α* col carbossile, ovvero l' ossidrile fenico in posizione orto. Accanto a ciascun acido ho segnato il valore normale del coefficiente di affinità $100k$, il quale come è noto è valevole per tutte le diluizioni; immediatamente, nella riga inferiore poi ho riportato il valore di questo coefficiente, alterato per l'aggiunta di acido borico nella soluzione più concentrata sperimentata.

Nome, formula dell' acido, e quantità di $B_0 (OH)_3$	$100k$
Glicolico * $CH_2 OH - CO_2H$	0.0153
$\frac{1}{8} C_2 H_4 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.0287
Lattico * $CH_3 - CH OH - CO_2 H$	0.0138
$\frac{1}{8} C_3 H_6 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.212
Triclorolattico $CCl_3 - CH OH - CO_2 H$	0.492
$\frac{1}{16} C_3 H_3 Cl_3 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	1.56
Ossiisobutirrico $(CH_3)_2 - C(OH) - CO_2 H$	0.0106
$\frac{1}{8} C_4 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	1.29
α-Ossivalerianico $C_3OH_7 - CH OH - CO_2 H$	0.0132
$\frac{1}{32} C_5 H_{10} O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.130
Glicerico $CH_2 OH - CH OH - CO_2 H$	0.0223
$\frac{1}{8} C_3 H_6 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.321
Malico $CO_2 H - CH_2 - CH OH - CO_2 H$	0.0377
$\frac{1}{8} C_4 H_6 O_5 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.333
Tartarico (1) $CO_2 H - CH OH - CH OH - CO_2 H$	0.100
$\frac{15}{25} C_4 H_6 O_6 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	2.35
Mucico $(CO_2 H)_2 : (CH OH)_4$	0.063
$\frac{1}{64} C_6 H_{10} O_8 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.325

(1) V. Gazzetta chimica, XX.

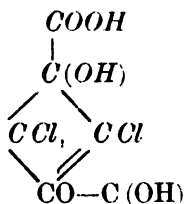
Citrico $CO_2 H . CH_2 - C(OH)(CO_2 H) - CH_2 - CO_2 H$	conducibilità circa tre volte maggiore
$\frac{1}{16} C_6 H_8 O_7 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	
$C_4 H_3 Cl_3 = O\ C(OH) = CO_2 H$	0.879?
$\frac{1}{64} C_6 H_5 Cl_3 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	1.85
Salicilico * $C_6 H_4 (\overset{1}{OH}) - \overset{2}{CO_2} H$	0.104
$\frac{1}{70} C_7 H_6 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.576
p-Nitrosalicilico $CO_2 H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$	0.797
$\frac{1}{256} C_7 H_5 NO_5 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	1.30
o-Nitrosalicilico $C_6 H_3 (\overset{1}{CO_2} H) (\overset{2}{O} H) (\overset{3}{NO_2})$	1.57
$\frac{1}{128} C_7 H_5 NO_5 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	2.00
Amigdalico $C_6 H_5 - CH\ OH - CO_2 H$	0.0403
$\frac{1}{8} C_8 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.500
o-cresotinico $C_6 H_3 (\overset{1}{CO_2} H) (\overset{2}{OH}) (\overset{3}{CH_3})$	0.0988
$\frac{1}{512} C_8 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.351
m-Cresotinico $CO_2 H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4$	0.0754
$\frac{1}{512} C_8 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.391
p-cresotinico $CO_2 H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5$	0.0896
$\frac{1}{512} C_8 H_8 O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.403
cumofenolcarbonico $CO_2 H : OH : C_3 H_7 = 1 : 2 : 5$	0.0738
$\frac{1}{800} C_{10} H_{12} O_3 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.314
β-resorcilico $C_6 H_3 (\overset{1}{CO_2} H) (\overset{2}{OH}) (\overset{4}{OH})$	0.0474
$\frac{1}{64} C_7 H_6 O_4 + \frac{2}{3} B_0 (OH)_3$	0.496

Guaiacolcarbonico $C_6\ H_3 \begin{cases} CO_2\ H & 1 \\ OH & 2 \\ O\ CH_3 & 3 \end{cases}$	0.138
$\frac{1}{128}\ C_8\ H_8\ O_4 + \frac{2}{3}\ B_0\ (OH)_3$	0.544
Paraxilenolcarbonico $C_8\ H_8\ (\overset{1}{O}H)\ (C\overset{2}{O}_2H)$	0.0617
$\frac{1}{600}\ C_9\ H_{10}\ O_3 + \frac{2}{3}\ B_0\ (OH)_3$	0.283
Pirogallolcarbonico $C\overset{1}{O}_2\ H{:}\ (\overset{2:3:4}{OH})_3$	0.0529
$\frac{1}{64}\ C_7\ H_6\ O_5 + \frac{2}{3}\ B_0\ (OH)_3$	0.604
Benzilico $(C_6\ H_5)_2{:}\ C\ (OH).\ CO_2\ H$	0.909
$\frac{1}{64}\ C_{14}\ H_{12}\ O_3 + \frac{2}{3}\ B_0\ (OH)_3$	0.579
Chinico $C_6\ H_7\ (OH)_4 .\ CO_2\ H$	0.0287
$\frac{1}{8}\ C_7\ H_{12}\ O_6 + \frac{2}{3}\ B_0\ (OH)_3$	1.23

Esaminando i resultati contenuti in questo quadro si osserva come l'aumento prodotto, dalla aggiunta di acido borico, nel valore della costante $100k$ per i differenti ossiacidi, è sempre notevole. Non per tutti gli ossiacidi l'aumento è dello stesso ordine di grandezza; ma in generale è più sensibile per gli acidi *deboli* come del resto si comprende che debba essere. Presenta però un comportamento a se l' acido glicolico la cui costante $100k = 0.\ 0153$ assume, per una soluzione contenente $\left(\frac{1}{8}\ C_2\ H_4\ O_3 + \frac{2}{3}\ B_0 (OH)_3\right)$ per litro, solamente il valore 0, 0287. Per gli acidi il cui coefficiente di affinità non è superiore a 0,1 si osserva un aumento di 5-10 volte, ed ancora maggiormente, nel valore della costante.

Per altri ossiacidi, pei quali non vennero pubblicate misure esatte io ho constatato un aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico. Questi acidi sono i seguenti: *acido mesossalico, acido tartronico, benzilcresotinico, paraossichinolinortocarbonico....* i quali contengono tutti un ossidrile quale in posizione α, quale in posizione

orto col carbossile. Speciale considerazione merita l'acido *tricloro-dichetopentametilenossicarbonico*

$$
\begin{array}{c}
COOH \\
| \\
C(OH) \\
\diagup \quad \diagdown \\
CCl_2 \quad CCl \\
\diagdown \quad /\!\!/ \\
CO-C\,(OH)
\end{array}
$$

moltissimo dissociato, per il quale l'aumento di conducibilità deve evidentemente essere piccolissimo, ed è infatti appena sufficiente ad eliminare quella diminuzione che diversamente, per l'aumentato attrito, si avvertirebbe (1).

Da quanto si è detto risulta dunque che per rispetto al comportamento coll'acido borico, la posizione α dell'ossidrile (alcoolico), equivale alla posizione orto (ossidrile fenico); mentre si osserva che, l'ossidrile in posizione β rispetto al carbossile (p. e. nell'acido β-ossipropionico) non agisce coll'acido borico. Eppure la posizione orto nel nucleo aromatico non è una posizione α, è piuttosto una posizione β. Di questo fatto è possibile, a mio credere, di dare la seguente interpretazione. Si ammette dopo i classici lavori del Baeyer, che nel nucleo benzolico non sieno contenuti legami doppi: si ammette invece che le valenze si saturino in un modo particolare, corrispondentemente alla formula cosidetta centrica. Costruendo l'anello benzolico coi ben noti modelli di Kekulè, si osserva che è possibile di dare all'anello una periferia maggiore o minore; le dimensioni della quale corrispondono secondo le attuali teorie, ad un differente grado di stabilità. Per i composti più resistenti, aventi carattere più decisamente aromatico, la periferia è la più piccola. Secondo questo modo di vedere, la distanza fra due atomi di carbonio appartenenti ad un anello aromatico, è notevolmente minore, se si confronta colla distanza esistente fra due atomi di carbonio uniti con semplice legame in una catena alifatica. La vicinanza reale dunque, al carbossile, di un ossidrile che si trova in posizione orto, è maggiore di quella di un ossidrile in posizio-

(1) Vedi Pag. 21 di questa Memoria.

ne β; e questa vicinanza maggiore degli atomi di carbonio che portano rispettivamente il carbossile e l'ossidrile nei composti aromatici potrebbe essere la causa dell'accennato comportamento.

c) *Nelle soluzioni acquose degli ossiacidi i quali non contengono ossidrili in posizione* α, *od in posizione orto col carbossile, l'acido borico non determina in generale aumento di conducibilità;* per gli acidi aromatici esaminati, contenenti però più ossidrili, fra cui due almeno in posizione orto fra loro, sebbene nessuno in posizione orto col carbossile, io ho osservato un aumento di conducibilità; tale aumento è però piccolo se lo si confronta con quelli che in generale si riscontrano negli α-ossiacidi e negli ortoacidi, nelle medesime condizioni.

Non venne infatti osservato aumento di conducibilità per gli acidi: *β-ossipropionico*, $CH_2\ OH—CH_2—CO_2\ H$; *β-ossibutirrico*. $CH_3—CH_2\ OH—CH_2—CO_2\ H$; *metaossibenzoico*, $C_6\ H_4\ (OH)\ (CO_2\ H)$; *paraossibonzoico*; *ortocumarico*, $C_6\ H_4 \begin{cases} CH{=}CH—CO_2H \\ OH \end{cases}$; *tropico*, $C_6H_5—CH \begin{cases} CH_2\ OH \\ CO_2\ H \end{cases}$; e *vanillico* $C_6\ H_3 \begin{cases} CO_2\ H & 1 \\ O\ CH_3 & 3 \\ OH & 4 \end{cases}$; pei quali invece venne constatata la consueta piccola diminuzione nella conducibilità per aggiunta di acido borico, sopratutto nelle soluzioni più concentrate.

Per gli acidi contenuti nel seguente specchietto vennero invece constatati *aumenti* nella conducibilità:

Acido Gallico *	100k
$C_6\ H_2\ (CO_2\ H)\ (OH)\ (OH)\ (OH) = 1:3:4:5$	0.00335
$\frac{1}{32}\ C_7\ H_6\ O_5 + \frac{2}{3}\ B_0\ (OH)_3$	0.00510
Acido Protocatechico	100k
$C_6\ H_3\ (CO_2\ H)\ (OH)\ (OH) = 1:3:4$	0.00224
$\frac{1}{8}\ C_7\ H_6\ O_4 + \frac{2}{3}\ B_0\ (OH)_3$	0.00417

Se si considera però che i valori normali delle costanti 100k per gli acidi *gallico* e *protocatechico* raggiungono appena le due o tre

unità nella terza cifra decimale, e se si osserva che per aggiunta di acido borico i valori aumentati delle costanti, non arrivano al doppio dei valori primitivi; si è tratti a credere che fra il comportamento di questi ossiacidi, e quelli che contengono l'ossidrile in posizione α, ovvero orto col carbossile, vi debba essere una differenza alquanto sostanziale. Disgraziatamente il numero di tali ossiacidi fin qui da me esaminati è troppo esiguo, ma non è improbabile che il comportamento di essi stia in relazione con quanto io ho osservato rispetto ai fenoli, dove fra i parecchi esaminati, solamente quelli, contenenti ossidrili vicini, quali la *Pirocatechina* ed il *Pirogallolo*, danno aumenti considerevoli nella conducibilità. (1) Invero anche per l'acido *caffeico* $C_6 H_3 : (CH : CH . CO_2H) (OH) (OH) = 1 : 3 : 4$, l'aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico sembra essere dello stesso ordine di grandezza, di quelli osservati per gli acidi gallico e protocatechico.

Da quanto è stato esposto credo dunque che si possa con una certa sicurezza affermare che: *fra l'influenza che l'acido borico esercita sulla conducibilità elettrica degli acidi organici ossigenati e la loro costituzione, esista un determinato nesso;* molto probabilmente si ha qui un *metodo fisico-chimico*, assai semplice, il quale può venire in soccorso in certi casi in cui si tratti di stabilire la costituzione di un composto; e tanto più sicuro sarà questo metodo quanto maggiore sarà il numero delle sostanze sperimentate.

Io intendo inoltre di applicare queste ricerche allo studio della *Desmotropia*, particolarmente in alcuni derivati dell'etere succinilsuccinico.

Sto sperimentando ora le soluzioni idroalcooliche degli acidi organici, e questo principalmente allo scopo di studiare il comportamento rispetto all'acido borico di quegli ossiacidi, i quali sono insolubili nell'acqua; per vedere se anche a questi casi sia applicabile il criterio diagnostico da me scoperto. Intanto sarò grato a chi vorrà inviarmi nuovi ossiacidi per essere esaminati.

Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università, Aprile 1892.

(1) Vedi la mia Memoria nella Gazz. chimica Vol. XXI, 1891 pag. 228.

Memoria IV.

Studi sulla funzione del pancreas e sul diabete pancreatico.

Memoria del Prof. ANDREA CAPPARELLI

Prima di ristudiare negli animali, i fenomeni consecutivi alla completa estirpazione del pancreas e di vedere in essi gli effetti delle iniezioni endo-addominali di estratti acquosi di pancreas, ho voluto determinare quali fatti producessero negli animali integri, le indicate iniezioni nella cavità addominale: ed eccone sommariamente i risultati ottenuti.

Gli animali, cani, erano per parecchi giorni di seguito tenuti in osservazione in laboratorio e veniva quotidianamente studiata l'urina chimicamente e in modo speciale in rapporto alla quantità di liquore cupro-sodico che era capace di ridurre.

Dopo questi esami ripetuti, venivano iniettate sulla cavità addominale piccole quantità di pancreas di un altro cane, sagrificato per dissanguamento. Il pancreas, in questi casi, veniva rapidamente estratto dall'animale appena ucciso, ed ancora caldo era spezzettato sopra cotone fenicato, sospeso in acqua sterilizzata e salata, al 0,76 %. L'iniezione endo addominale si faceva con una siringa metallica anche essa sterilizzata e provvista di un ago-canula del diametro di qualche millimetro.

Gli animali sopportavano abbastanza bene le indicate iniezioni di pancreas, senza notevoli alterazioni della temperatura e non presentavano sintomi di risentimento peritoneale.

La quantità iniettata, nei miei casi, non era grande e per questo appunto non ebbi gli effetti tossici lamentati da alunni sperimentatori, con le iniezioni del succo di organi freschi.

Riferisco qui due delle mie esperienze e ne do le cifre, esprimenti la quantità di zucchero trovato prima e dopo l'esperimento.

Esperienza 1ª—Ad un cane viene esaminata l'urina per parecchi giorni di seguito; e si ha la media seguente; zucchero grammi 0,18 % con il reattivo cupro-sodico da me impiegato in queste come nelle successive osservazioni.

Praticata l'iniezione si ha dopo:

1. giorno	Zucchero,	grammi	0, 23 % ;
2.	»	»	0, 26 »
3.	»	»	0, 33 »
4.	»	»	0, 27 »
5.	»	»	0, 25 »
10.	»	»	0, 06 »

In seguito dunque alla iniezione endo-addominale di pancreas nell'animale, si ha avuto un aumento nella percentuale di zucchero seguita da una diminuzione al disotto della normale trovata.

Il maggiore aumento si ha avuto dal secondo al quarto giorno della praticata iniezione.

Esperienza 2ª — Un altro cane parimenti è tenuto in osservazione ed il giorno stesso prima di praticarsi l'iniezione le urine riducevano tanto liquido cuprosodico corrispondente a 0, 15 % di glucosio.

1. giorno dopo l' iniezione	Zucchero	grammi	0, 38 %
2. »	»	»	0, 25 %
3. »	»	»	0, 30 %
4. »	»	»	0, 24 %
5. »	»	»	0, 24 %
6. »	»	»	0, 23 %
7. »	»	»	0, 23 %

Come nel caso precedente le iniezioni furono adunque seguìte da aumento nella percentuale dello zucchero nelle urine.

Questi aumenti sono certamente insignificanti, posti in confronto con quelli che si ottengono dopo l'estirpazione del pancreas, ma diventano inesplicabili; si è tentati a credere che tutti gli organi contenuti nella cavità addominale subiscono per le iniezioni perturba-

menti funzionali, quantunque obbiettivamente nessun fenomeno induce a questa credenza: non presentando gli animali modificazioni termiche notevoli, nè segni di infiammazione peritoneale.

Dopo avere determinati gli effetti delle iniezioni di pancreas negli animali sani , rivolsi la mia attenzione all' oggetto principale delle mie indagini, che era di vedere: se in seguito alla introduzione rapida nel sangue dell' estratto pancreatico, si potesse ottenere la scomparsa dei fenomeni diabetici negli animali privi di pancreas, con lo scopo evidente ed indipendentemente da ogni altra osservazione, di potere assodare e rendere indiscutibile il principio che veramente il pancreas contiene, elabora, una sostanza capace di impedire la produzione dei fatti diabetici.

Per far questo in primo tempo diressi la mia attenzione alla ricerca di un metodo operatorio, capace di conservare in vita un maggiore numero di animali e non solo questo , ma che non determinasse accidenti consecutivi tali, da rendere gli animali malaticci e poco adatti a dare dei risultati non complicati con le conseguenze della semplice operazione.

Dopo una serie infruttuosa e lunghissima di tentativi, mi appigliai ad un metodo, che secondo il mio modo di vedere, mi pare abbia definitivamente risolta la questione.

In generale, la morte negli animali operati da estirpazione del pancreas, avviene per cangrena del duodeno privato dalla normale circolazione ; questa estirpazione reclamando una vasta lacerazione del mesentero, superiore ai 4-7 centimetri, che possono ordinariamente asportarsi senza cangrena del corrispondente intestino.

Per scongiurare il pericolo della cangrena tentai di conservare i vasi e di risparmiare il mesentero.

Raggiunsi il primo obbietto, non praticando alcuna legatura dei vasi che si incontrano nella demolizione del pancreas: e il secondo, asportando la polpa del pancreas rispettandone per quanto è possibile l'involucro.

Il metodo da me seguìto consiste nell' incidere le pareti addominali, tirare l' ansa duodenale e il pancreas, di cui si taglia

longitudinalmente l'involucro, dalla coda sino alla porzione verticale. Con l'aiuto delle pinzi, si sguscia la coda e si conserva sempre questa porzione aderente al mesentero. Si scoprono quindi attraverso la polpa pancreatica i vasi sanguigni centrali dell'organo, decorrenti parallelli al duodeno, questi vasi non vèngono legati ma conservati con cura.

Si strappano gli acini tentando di non danneggiare l'involucro e quindi il mesentero.—Fatto questo, si estirpa violentemente la porzione verticale del pancreas senza alcuna cautela.

L'emorragia a nappo si frena facilmente, agendo da eccellente emostatico il succo pancreatico degli acini disgregati.

Si chiudono quindi con salde cuciture le pareti addominali, si lava la ferita con soluzione acquosa di sublimato, si ricopre la cucitura con cotone fenicato che si rende aderente inzuppandolo di collodion.

Così non ho visto perire un sol cane operato, per emorragia.

Con questo procedimento, che non offre grandi difficoltà operatorie e che consiste essenzialmente nell' eliminare il pancreas rispettando il mesentero, per quanto è possibile e non legando ma lasciando i vasi centrali dell'organo, ho potuto conservare in vita quasi tutti gli animali operati, che hanno servito per la serie dei miei esperimenti.

Questo metodo differisce da quello proposto dal De-Dominicis perchè mentre il medesimo lega i vasi principali che incontra, io invece li conservo con cura e procuro di conservare il mesentero, il quale, benchè leso per tutta la lunghezza dell' organo, quando i vasi centrali sono conservati, non provoca la cangrena del duodeno.

Perfezionato così il metodo e potendo disporre di animali i quali presto si riavevano dalla subita operazione; rivolsi la mia attenzione alle principali questioni che attualmente si agitano intorno alla classica esperienza di Mering e Minkowski.

In altri termini a me interessa constatare:

1. Se l'estirpazione del pancreas come i su citati autori so-

stengono è *costantemente* seguita da glucosuria e dagli altri fenomeni del diabete.

2. Se questo diabete dipende veramente da un materiale elaborato dal pancraes e introdotto direttamente nel sangue, indipendentemente dal succo pancreatico versato sulla superficie intestinale.

3. Vedere quello che c' è di vero, intorno all' esistenza nel sangue del fermento glicolitico, ammesso da Lépine.

In rapporto al primo quesito io ho operato 16 cani di estirpazione completa del pancreas e sono sopravissuti all' operazione, 14, due essendo morti per ragioni estranee alla praticata estirpazione.

I casi da me studiati stabiliscono con precisione, che quando l' estirpazione del pancreas è veramente completa, assoluta e quando si ha cura di eliminare tutti i frammenti di pancreas staccati, dalla cavità addominale, in modo che non solo nessun pezzetto dell' organo è rimasto in sito, ma nemmeno libero nella cavità addominale, allora la glucosuria in tutti i casi si manifesta precocemente sempre prima delle 24 ore, dalla praticata estirpazione.

La glucosuria costante in questi casi, è accentuata nei primi giorni e si sospende negli ultimi 2-3 giorni di vita dell' animale.

Gli animali da me operati non presentarono costantemente tutti la polidipsia e la polifagia; la poliuria forte nei primi giorni, diminuì nei più dei casi, nei giorni successivi; dopo un certo tempo le urine divennero scarsissime. — Quasi tutti presentarono ipotermia e in nessuno di essi potei notare tendenze alle ipertermia anche provocando nei medesimi processi infiammatori.

Le urine in tutti, si mostrarono ricche di fosfato triplo (ammonico magnesiaco) di densità elevatissima e ricche di urea.

Malgrado una conveniente alimentazione, il dimagrimento fu rapidissimo.

Gli animali, che presentavano qualche giorno dopo l'operazione una certa vivacità, la perdevano completamente in seguito e giacevano accovacciati lungamente; l' abbattimento si accentuava, nei giorni che precedevano la morte.

In buona parte degli animali operati, dopo un certo tempo si produceva una congiuntivite purulenta ed in alcuni, un vero stato disenterico, che io attribuii alla cattiva qualità delle carni amministrate per alimento.

Osservai anche io in qualche caso, l' assenza dello zucchero in seguito all' estirpazione del pancreas, ma avendo sagrificato precocemente gli animali, trovai per ben due volte due frammentini di pancreas, che impedivano certamente il manifestarsi dello zucchero nelle urine.

Frammentini così piccoli, che certamente sarebbero in seguito scomparsi per processi involutivi e che più tardi sarebbero stati irreperibili all' autopsia.

Anche io, come Hédon ha osservato, ebbi agio di vedere dei casi dove la glocusuria comparve tardivamente o si comportò in modo intermittente.

I casi da me constatati di diabete intermittente furono due, e siccome può facilmente intendersi la comparsa tardiva del diabete in base alle risultanze sperimentali, ma non può alla medesima stregua giudicarsi la forma intermittente del diabete, esporrò queste mie due osservazioni.

Viene operato il 7 novembre 91 un piccolo cane di estirpazione di pancreas; il giorno 8, verso sera le urine dell'animale presentarono la nota reazione dello zucchero; e si ha la cifra del 3 0/0.

Il giorno 9, l' urina contiene tracce incalcolabili di zucchero.

Il 10 invece si rinviene una cifra enorme di zucchero 18, 70 0/0

Il giorno 11 „ „ „ „ 11, 50 0/0

Il 12 mattina l' urina non presenta più zucchero, nemmeno tracce.

Il 12 sera si trova nell' urina il 7 0/0.

Dal giorno 13 al 17 le urine non contengano più zucchero.

L' animale presentavasi in condizioni discrete e con una temperatura rettale di 37°.

Durante tutta l' osservazione, l' animale è regolato a dieta carnea esclusiva.

Il 15 si amministra del latte e del pane, ma malgrado questo, le urine che pure conservavano una densità notevolissima 1072, come nei casi sperimentali di diabete insipido, non contenevano zucchero.

Quando il 19 l' animale viene sagrificato, all' autopsia si rinviene aderente al mesentero un frammento di pancreas del peso di grammi 1, 50.

Si nota come al solito il turgore delle ghiandole meseraiche, che presentano al taglio una polpa più rossa del normale, con i caratteri non di infiammazione, ma di eccessiva attività funzionale.

In seguito mi imbattei in un altro caso di diabete intermittente.

Operato un cane di estirpazione di pancreas, il giorno 10 dicembre 91. Il 12, le urine contengono il 6 0/0 di glucosio.

Il 13 „ „ il 23 0/0 „

Il 14 non ne contengono; solo si può constatare in esse la comparsa di piccole quantità di peptone. — Come le precedenti, le urine presentano una densità elevata 1070 — ricche in fosfati, contengono abbondantemente della gomma animale.

L' alimentazione come al solito è carnea prevalentemente e con poco pane.

Il 15 le urine contengono 12 0/0 di zucchero
„ 16 „ „ 12 0/0 „
„ 17 „ „ 20 0/0 „
„ 19 „ „ 9 0/0 „

Scompare lo zucchero quindi sino alla morte, avvenuta il 23, come quasi in tutti i casi di glucosuria sperimentale ordinaria avviene.

L'autopsia rivelò l'esistenza di 3 frammenti di pancreas aderente al mesentero e vicini all'intestino del diametro di 3 mm. circa.

La intermittenza in questo caso, come nel precedente, è chiarissima ed è indipendente dal regime di vitto.

Però nei miei casi osservati con precisione, potei constatare

sempre la presenza di frammenti di pancreas, esistenti in condizione di potere funzionare.

A me pare che questi due casi dimostrino: che i frammenti di pancreas, quantunque piccolissimi, erano capace di segregare una quantità tale di prodotti che assorbiti e penetrati nel sangue si opponevano alla formazione del glucosio. Ma che se questa formazione di prodotto, che rappresentava il limite minimo necessario a combattere la produzione anormale dello zucchero diminuisse ancora, come è facile intendere anche per modificate condizioni fisiologiche, allora il prodotto riuscendo insufficiente o anche nullo, tornava a comparire lo zucchero, mancando l'umore pancreatico in circolo.

In altri termini, la comparsa tardiva del diabete e la forma intermittente, secondo i miei esperimenti, sono determinate da esistenza di frammentini di pancreas che distruggendosi in seguito danno tardivamente il diabete, o funzionando irregolarmente danno la forma intermittente. — La estirpazione completa dà invece la comparsa precoce della glocusuria e la sua persistenza.

Esistendo o no, negli animali privi di pancreas la glucosuria, i disturbi della forma consuntiva del diabete si manifestano e procedono rapidamente, uccidendo inesorabilmente l' animale.

Per cui io credo che abbiano ragione quelli che opinano, essere il diabete un' entità morbosa, dove la glocusuria non è che uno dei sintomi e non certamente il più grave.

Non è forse improbabile, che l' altro gruppo di sintomi che i diabetici presentano, dipendano da disturbi nutritivi, i quali devono ingenerarsi per l' assenza del succo pancreatico nell' intestino, dove viene a mancare l' azione sugli amidi cotti, sulle sostanze proteiche e sui grassi. — Tutto un complesso di circostanze, che già apparentemente ci dà un'idea del grave dissesto nutritizio, che deve prodursi nell' economia animale, per i soli fatti di alterata funzione.

Nei miei casi di diabete intermittente adunque, ho trovato sempre dei frammenti di pancreas, in quelli osservati da altri non è stato rinvenuto all' autopsia presenza di pancreas.

A parte la considerazione, che se i frammenti di pancreas sono

numerosi e piccolissimi, riesce impossibile riconoscerli in mezzo al tessuto cicatrizio; ma pure ammettendo come attendibili queste osservazioni, resterebbe a dimostrare che possono supplire in parte alla funzione antiglucosurica del pancreas, forse le ghiandole mesaraiche; che come ho potuto costantemente notare si presentano all' autopsia, in mezzo al pallore considerevole degli organi addominali, come in esagerata funzione; il che induce nel sospetto che possano funzionare compensativamente come l' organo pancreatico. — Ma oltre i caratteri anatomici, che questi organi ghiandolari presentano negli animali dopo l' estirpazione del pancreas, nessun altro fatto sperimentale autorizza a formulare l'ipotesi ammessa come probabile, di una funzione compensativa del pancreas.

Quanto ai casi di comparsa tardiva del diabete, negli animali operati di estirpazione completa di pancreas, io ho da osservare in proposito; che nei miei esperimenti il diabete comparve in alcuni animali dove l' estipazione era completa, alcune ore dopo l'operazione, ma che in generale il periodo della comparsa oscilli fra le prime 4 ore ed i 2 giorni consecutivi all' operazione. Ebbi un caso, dove il diabete comparve al 7° giorno.

Io poteva prevedere sempre quando la glucosuria compariva rapidamente e quando tardivamente: e ciò, in base alla convinzione che io aveva, cioè, che se era certo di avere estirpato tutti i frammenti di pancreas non solo, ma aveva rimossi quelli staccati durante l'operazione dalla cavità addominale, allora era certo che il diabete si sarebbe manifestato precocemente; invece se non aveva ripulito bene la cavità peritoneale o lasciato dei frammentini aderenti al mesentero, allora mi aveva una comparsa tardiva della glucosuria.

Il risultato non smentì mai le mie previsioni.

Io mi spiego la comparsa tardiva del diabete, osservata anche da Hédon dopo molti giorni dall' operazione, ammettendo che dei frammenti piccolissimi di pancreas rimangano aderenti al mesentere e funzionino, finchè non siano presi, forse per l'esagerata attività, da processi atrofici, o coinvolti dal processo cicatrizio; ed è allora che abolendosi la loro funzione, incomincia il diabete.

Di fronte alle controverse opinioni, che si hanno intorno alla causa della glucosuria, che consegue alla cennata estirpazione completa del pancreas e con l' intendimento di chiarire definitivamente il concetto, che la glucosuria dipende dall' assenza di un materiale pancreatico circolante nel sangue, intrapresi le esperienze seguenti.

A me contemporaneamente, altri osservatori avevano avuto l' idea di iniettare estratti pancreatici negli animali privati di pancreas, (Hédon De-Dominicis, Lèpine) per vedere se con essi si potesse ottenere la cessazione dei fenomeni diabetici.

Le esperienze erano riuscite con esito negativo. Io, come ebbi a comunicare al congresso di medicina interna, tenutosi a Roma l' anno passato, ottenni invece risultati positivi e nettissimi, procedendo nel modo seguente.

Dopo avere determinato la glucosuria persistente, in animali giovanissimi che dopo l' operazione si conservavano in condizioni generali eccellenti e ben nutriti, praticava nella cavità addominale dei medesimi un' iniezione di frammenti piccolissimi di pancreas sospesi in acqua salata 0, 76 °/o una vera poltiglia , con l' aiuto di una siringa metallica, provvista di un' ago-canula.—Il pancreas che era iniettato, veniva preso da un altro cane sagrificato 3-4 ore dopo il pasto ; era estratto caldo dall'animale ucciso e veniva con le cautele asettiche messo su cotone sterilizzato; dove con l' aiuto delle forbici era ridotto in piccolissimi frammentini, sospesi nella soluzione normale, acqua con 0, 76 °/o di sale, sterilizzata.

Una cura grandissima era impiegata per fare l' operazione nel più breve tempo possibile. — In fare tutte le operazioni non si oltrepassavano i 10 minuti primi.

Poi determinai nettamente , che i risultati positivi non si ottenevano nei casi che il pancreas dimorava lungamente nell' acqua. Pare che il raffreddamento del pancreas e la lunga permanenza nell' acqua, alterassero quel prodotto pancreatico, che si oppone alla formazione dello zucchero nell' organismo.

Mi è parso inoltre di ottenere risultati meno netti o di avere avuto fenomeni tossici negli animali, iniettando anzichè pancreas

di animali prima pasciuti, pancreas di animali tenuti lungamente a digiuno—In qualche caso ho potuto osservare la morte rapidissima dell' animale inoculato; al punto da indurmi nel sospetto, giustificatamente che il pancreas, nelle condizioni cennate, agisse come tossico.

Ma adoperando degli animali, i quali si mantenevano in buone condizioni di salute dopo l' estirpazione, e servendomi del pancreas di animali prima pasciuti, non notai alcun inconveniente, non segni di risentimento peritoneale, nè febbre od altri fenomeni.

In generale iniettava spezzettate nell' addome la quarta parte o una metà di pancreas di un altro cane, della statura presso a poco identica dell' animale privo di pancreas.

Ad illustrazione di quanto ho asserito in proposito, riferisco qui due dei casi da me osservati, che meglio ed in modo indubbio, dimostrano come lo zucchero incristallizzabile, possa scomparire in seguito all' introduzione nell' organismo di succo pancreatico, negli animali resi sperimentalmente diabetici.

Il 5 settembre 91, viene operato, di estirpazione di pancreas, un cane.

Il 7 l' urina contiene 11 % di zucchero
8 „ 18 % „
9 „ 14 % „
11 „ 19 % „

Viene sagrificato un cane delle medesime proporzioni e fatte, con il metodo indicato, le iniezioni endo-addominali.

È praticata l' iniezione alle ore 3 p. m. del giorno 11; alle 6 p. m. dello stesso giorno le urine contenevano in zucchero il 10 %.

Dopo appena 3 ore adunque, la cifra si era ridotta da 19 a 10 %.

Le urine delle 4, 10, 12 p. m., non contenevano più zucchero.

L' animale che presentavasi abbattuto si riebbe.

Il 12 ricomparve lo zucchero 8 %
Il 13 „ „ 17 5 %
Il 14 „ „ 16 5 %

In questo stesso animale viene praticata una nuova iniezione, adoperando metà di pancreas di un altro cane.

Praticata l' iniezione, alle 4 12 m. alle 3 p. m. le urine contengono 9 °/o di glucosio.

Alle 7 p. m. dello stesso giorno le urine sono prive di zucchero.

Alle 10 ore di sera, torna lo zucchero a presentarsi e si ha il 4 °/o
Il giorno 15 „ „ „ „ 7 °/o

Viene fatta una nuova iniezione alle 3 p. m.

Alle 5, 45 si ha il 3 °/o.

Il 16, le urine sono completamente prive di zucchero e la scomparsa del medesimo dura tutto il giorno 16.

Il 17 si ha . . . . 6 °/o
„ 19 „ . . . . 9 °/o
„ 20 „ . . . . 4 °/o
„ 21 „ . . . . 4 °/o
„ 23 „ . . . . 4 °/o

Il 25 si ha la morte dell' animale; ed è notevole che dopo l' ultima iniezione, non si ebbe più sensibile aumento nella cifra dello zucchero; il quale non scomparve più, come nei casi ordinari, prima della morte dell' animale.

Malgrado ciò, io credo che la diminuzione permanente debba attribuirsi alla morte vicina dell' animale, anzichè ad una azione curativa permanente, spiegata dalla poltiglia di pancreas.

Il legame tra l' iniezione del pancreas e la scomparsa della glucosuria è nel mio caso abbastanza manifesto.

Nè resta dubbio che si possa trattare della forma intermittente del diabete sperimentale, chi per poco abbia osservato questa forma negli animali, è colpito dalla assoluta differenza.

A chiarimento riferisco un altro caso, trascurando quelli che in seguito alle iniezioni, non presentarano che notevolissima diminuzione, senza totale scomparsa dello zucchero.

Il 15 dicembre 91, è praticata con cura l'estirpazione del pancreas in un cane.

Il 16 le urine contenevano il 20 °/o di glucosio
„ 17 „ „ „ 25 °/o „
„ 18 „ „ „ 27 °/o „

Viene alle 12 30 m. praticata un' iniezione di pancreas.

Alle 4 p. m. dello stesso giorno, si ha in zucchero nelle urine il 5 °/o.

Alle 7 p. m. dello stesso giorno 18, lo zucchero era scomparso: la scomparsa continua per tutto il giorno 19.

Il 20 si ha il . . . . 10 °/o
„ 22 „ . . . . 10 °/o

Il 23 il cane viene sagrificato: l'autopsia dimostra che le iniezioni praticate, non avevano risvegliato alcuna infiammazione peritoneale.

Volli in questo caso uccidere presto l'animale, per assicurarmi che anche immediatamente all'iniezione, nulla di infiammatorio erasi destato nell'animale, da potere influire sulla scomparsa dello zucchero e rendere meno legittime le conclusioni.

Come ho detto già, perchè i risultati siano positivi è necessario adoperare pancreas tolto caldo dall' animale ucciso, sospenderlo in acqua salata al 0, 76 °/o e praticare l' iniezione più rapidamente che si può.

Se il pancreas viene lasciato appena qualche ora, prima di essere introdotto nell'animale, i risultati sono meno evidenti o anche negativi. Pare veramente che il materiale pancreatico perda la sua efficacia e che la sostanza di origine pancreatica, che si appone allo sviluppo della glucosuria, si distruda spontaneamente nel pancreas stesso e perde la sua efficacia mescolata a liquidi eterogenei, e così si spiega il fatto che l'esperienza è fallita nelle mani degli altri osservatori.

Resta dunque sperimentalmente dimostrato che, il parenchima pancreatico contiene una sostanza, che introdotta nell'organismo im-

pedisce la formazione o la persistenza dello zucchero nel sangue e nei tessuti.

Credo che l'esperienza dimostri abbastanza chiaramente: che non può trattarsi di una sostanza fornita dal pancreas , la quale sia capace di entrare in combinazione chimica con lo zucchero prodotto durante la digestione, o nei processi nutritivi dei tessuti, formando un nuovo prodotto, che non reagisce con i reattivi che scoprono lo zucchero: in quantochè è largamente dimostrato, che basta lasciare nel mesentero un frammento piccolissimo di pancreas, perchè non si abbia più la glucosuria. Evidentemente per trasformare combinandosi tutto lo zucchero introdotto ed esistente nell'organismo, sarebbe necessario una determinata quantità di prodotto pancreatico tale, che non può essere fornito dai frammenti di pancreas piccolissimi rimasti, ma pur capaci di impedire lo sviluppo della glucosuria. Il rapporto ponderale chiaramente manca, per sostenere una simile ipotesi.

Nè credo si possa accettare per ispiegare la formazione del glucosio nell' organismo, in seguito alla estirpazione del pancreas, l' opinione di Baumel, che l'assenza del fermento diastaltico pancreatico sulla superficie intestinale e forse nel fegato, ingenerando incomplete trasformazioni degli alimenti, dia luogo ad eccesso di glucosio nell' organismo; inquantocchè si ha l' assenza di glucosuria nei casi, in cui del materiale pancreatico non viene direttamente versato nell'intestino e quindi quivi, non può mettersi in contatto delle sostanze amilacee in digestione, come effettivamente accade quando un frammento di pancreas e lasciate nel mesentero, non in comunicazioni con il dutto di escrezione dell' umore pancreatico, dotto di Wirsung.

Nè può dipendere dalla incompleta trasformazione degli amidi per l'assenza del succo pancreatico, perchè le mie esperienze dimostrano, che il suçco pancreatico perde presto il potere di impedire la formazione dello zucchero, mentre conserva il potere diastaltico.

L' Hèdon formola l' ipotesi che l' iperglicemia possa derivare dalla trasformazione esagerata delle sostanze formatrici dello zuc-

chero e dalla disassimilazione più attiva dei tessuti: e questo disturbo nutritizio sarebbe devoluto alla ritenzione nel sangue, o in qualche punto dell' organismo, di una sostanza nociva (veleni, fermenti?) distrutta normalmente nel pancreas; dopo l' estirpazione di questa glandula questa sostanza si accumulerebbe e produrrebbe una perturbazione profonda, nello scambio nutritizio nei tessuti.

Ora se si riflette alla rapidità con la quale insorgono i fenomeni diabetici negli animali privi di pancreas, se si pensa che lo zucchero compare poche ore dopo l' estirpazione del pancreas, resta facile vedere, come l' accumolo dei pretesi veleni diventi problematico.

Inoltre sta il fatto da me trovato, che la glucosuria scompare negli animali privati di pancreas, iniettando del succo pancreatico: ora, se la medesima glucosuria dipendesse da fenomeni di avvelenamento cioè, da un veleno formatosi dopo l' estirpazione, questa non dovrebbe scomparire perchè io non lo levo il veleno accumulato, introducendo del succo pancreatico nella cavità addominale, nel mio caso dovrei aumentarlo , se è vero che si accumola e si distrugge nel pancreas.

Quanto all' ipotesi messa avanti dal Lépine, più teorica che sperimentale, essa è sufficientemente, dal lato sperimentale, contradetta dalle osservazioni del D.r Luigi Sansoni — Oltre a che, si potrebbe anche obbiettare, che il fermento ammesso dal Lépine si comporterebbe in modo differente dagli altri fermenti fisiologici finora conosciuti.

In effetti, non tutto lo zucchero esistente verrebbe distrutto, ma solo una porzione: si avrebbe un fermento che persistendo le identiche condizioni fisiologiche, si arresterebbe ad un certo punto nella sua azione, la cosa sarebbe fisiologicamente poco comprensibile.

Quanto all' altra possibilità, che lo zucchero si ossidi nell' organismo in condizioni normali e che questa ossidazione non avvenga nel diabete per il diminuito potere riduttore dell' organismo, credo che una simile ipotesi abbia già fatto il suo tempo; e che nessuno biologo attuale, possa accertarla in vista delle frequenti dimostrazioni sperimentali, date in senso negativo. In effetti è

ammesso che una parte dello zucchero introdotto possa trasformarsi in glicogeno, ma ammettere che scompaia tutto lo zucchero perchè rapidamente scomposto, questo non è provato, nello stato fisiologico in modo indiscutibile e tanto meno è provato. il mancato potere riduttore nei diabetici.

La quistione della glucosuria consuntiva, che segue alla estirpazione completa del pancreas, cioè, il modo come si produce questa enorme quantità di zucchero non è risolta e nessun dato certo ha potuto stabilirne la sua entità.

Non abbiamo quindi che delle opinioni più o meno probabili.

Io devo anche ricordare come il prof. Gaglio, in base ad una sua esperienza, la legatura del condotto toracico, negli animali ai quali è stato tolto il pancreas, legatura la quale ha impedito o sospeso la produzione della glucosuria, è venuto nell' opinione che il materiale che produce la glucosuria proviene dalla superficie intestinale e che esso sia rappresentato da un fermento capace di trasformare in glicogeno il glucosio dei tessuti.

Io ho pregato il prof. Gaglio, a volere ripetere nel mio laboratorio la cennata esperienza, alla mia presenza sopra un cane da me operato di estirpazione di pancreas e perciò affetto da glucosuria.

L' esperienza non riuscì dimostrativa, perchè prima delle 24 ore l' animale soccombette.

Pure accettando sommariamente le conclusioni del prof. G. Gaglio, acquistai la convinzione che il risultato ottenuto, sia contestabile; in effetti il De-Dominicis aveva fatto notare: che le gravi operazioni intraprese sugli animali, resi diabetici, sospendono la glucosuria; ed io credo che questo dubbio non è eliminato nelle esperienze del Gaglio. È ciò, indipendentemente delle contro osservazioni di Lépine che conduco ad opposto parere.

Le mie convinzioni contrarie a quelli messe avanti dal prof. Gaglio, intorno alla sospensione della glucosuria, coincidono relativamente alla possibilità della introduzione per la via del tratto gastro-intestinale, in circolo, di fermenti capaci di trasformare il glicogeno dei tessuti in glucosio, come fa il liquido salivare.

In base a questo concetto, ho tentato la seguente esperienza:

Ho esaminato le urine di un cane in condizioni normali, ho quindi nella giugulare superficiale del medesimo, collocata una canula ed ho per la medesima introdotto nel sangue circolante, una determinata quantità di saliva.

I cani di piccola mole hanno tollerato senza alcun apparente disturbo sino a 15, 20 c. c. di saliva umana filtrata.

Le urine degli animali così trattati, riducevano in copia maggiore il liquido di Féhling.

Questa leggera glucosuria è manifesta verso il 2° giorno della praticata iniezione, diminuisce poi nei giorni seguenti.

Le mie esperienze certamente sarebbero state più concludenti, se invece di adoperare saliva umana, avessi adoperato saliva di cane.

Ad ogni modo ho potuto notare in seguito a queste iniezioni negli animali, un abbassamento termico considerevole di gradi 10, 5 2 circa, in poche ore.

In un cane del peso di chilogrammi 4,720, che mantenni in laboratorio per parecchi giorni di seguito in osservazione, io trovai costantemente, una temperatura rettale di 39 centigradi.

Avendo praticata di nuovo l'osservazione termometrica, durante l'operazione della introduzione della canula nella giugulare superficiale, alle 3, 50, la temperatura si mantenne 39 gradi centigradi. Alle 4 p. m. veniva iniettata 30 c. c. di saliva umana filtrata, la temperatura:

alle 4 15' p. era di 38°
alle 4 30' p. „ 37° 4.
alle 5 p. „ 37° 5.

Il giorno dopo la temperatura nel retto era 39° 7.

Questa influenza antipiretica della saliva umana, io la ho constata replicatamente nei cani e la notai ancora più sensibile nei conigli, dove in pochissimo tempo dopo l'iniezione della saliva la temperatura si abbassa per fino di 3-4 gradi centigradi.

Inoltre, le urine nei cani dove è praticata l'iniezione salivare, si modificano fortemente.

Aveva raccolto nel caso anzi cennato, per sette giorni di seguito l' urina, la quale era fortemente acida, di densità oscillante fra i 1052 e 1050; abbandonata a se stessa per 4 giorni di seguito, nella stagione invernale, non lasciava precipitare sali in notevole quantità. Dopo l' iniezione di saliva, invece le urine cambiavano di colorito, meno acide, molto più abbondanti, avevano una densità di 1040. Contenevano 4 °/° di zucchero.

Fra tutti i fatti cennati, i quali dimostrano il perturbamento nutritizio in seguito alle iniezioni di saliva, a me preme rilevare, che quando si trasporta nel sangue una grande massa di saliva e quindi del fermento diastasico, malgrado l'integrità del pancreas, si produce anormalmente dello zucchero nell' organismo.

Ho ottenuto con l' iniezione della saliva, quello che ottenni iniettando negli animali sani, il succo pancreatico fresco, cioè leggera glucosuria.

Ora io tento di dare di questi fatti, apparentemente contraddittori una spiegazione. Ammettendo che negli animali a pancreas funzionante viene versato in circolo direttamente, come Lèpine ammette, un materiale; ma che sia una sostanza che distrude il fermento diastaltico nell' organismo e principalmente il salivare, e resta in tal modo impedita la deposizione nei tessuti.

Nelle condizioni normali, il segreto pancreatico versato nel duodeno, pare che attacchi la saliva, che arriva ivi poco modificata relativamente al fermento diastasico, dal succo gastrico.

Non è anche improbabile, che la saliva, cioè il suo potere fisiologico, sia abolito dai processi putrefativi, determinati dal succo pancreatico nel tratto intestinale.

Con le mie esperienze ho acquistato la convinzione, che non è improbabile che i fenomeni che gli animali privati di pancreas presentano, dipendano esclusivamente, da un attivo assorbimento della saliva, che si stabilisce dopo l' estirpazione; per cui una quantità relativamente grande di saliva non modificata, viene condotta, forse attraverso il piccolo circolo epato-duodenale, nell' organismo, mentre a pancreas integro, buona parte viene modificata

nel duodeno per il succo pancreatico versatosi e quella piccola quantità di fermento diastasico assorbito, viene distrutto, reso inefficace da una sostanza, che dal tessuto pancreatico passa direttamente nel sangue. Ammetto quindi un'azione del pancreas nel sangue e nei tessuti viventi sul fermento diastasico salivare e forse sul proprio fermento saccarificante.

Così ragionando, io mi spiego perchè, anche nel caso in cui il pancreas sia estirpato per la maggior parte ed è solo lasciato qualche frammento non si ha glucosuria, ma la forma insipida del diabete.

In quantochè la glucosuria non è possibile, perchè i frammenti di pancreas rimasti, versano nel sangue quel prodotto che distrude il potere diastasico della saliva assorbita; per cui non può determinarsi la trasformazione del glicogeno dei tessuti in glucosio; mentre persistono gli altri fenomeni, che ricordano tanto un avvelenamento dell' organismo e che sono aggravati dai notevoli disturbi nutritizii, che si ingenerano nell' intestino, per l'assenza del succo pancreatico: le iniezioni di saliva che a chiarimento di questo modo di vedere, ho voluto praticare negli animali, riproducono in modo pronto, alcuni dei fenomeni che conseguono all'estirpazione del pancreas.

Si ha in seguito alla iniezione, abbassamento della temperatura negli animali sani: e negli animali privati di pancreas, abbiamo pure una ipotermia ; se non che, in questo caso è costante perchè continuo è l'assorbimento della saliva; mentre nel mio caso è temporaneo, perchè temporanea è l' introduzione della saliva.

Notevoli sono le modificazioni dell'urina in seguito alle iniezioni di saliva nel sangue, relativamente a quantità, reazione, densità e deposito di sali calcari.

In animali, dove lasciando per 3-4 giorni riposare l'urine esposte all'aria, non otteneva depositi di fosfati, otteneva dopo uno, due giorni della praticata iniezione, abbondante deposito di fosfato ammonico magnesiaco.

Tutti questi sono fatti, che danno un' idea del grave pertur-

bamento nutritizio che consegue alla iniezione di saliva: che se i risultati non sono assolutamente comparabili devesi riflettere che la saliva, negli animali privati di pancreas, arriva nell'organismo dopo essere modificata in alcuni dei suoi componenti, dal succo gastrico e dal succo enterico; mentre io la inietto solamente dopo averla filtrata.

Le urine degli animali, ai quali per la via del sangue, è stata propinata la saliva, contengono una piccola quantità di zucchero; ma non arriva la saliva a rendere le urine ricchissime di zucchero: e di questo fatto che renderebbe inammissibile il mio modo di vedere intorno al diabete sperimentale, c'è anche una spiegazione--Il fermento diastasico salivare, come io ammetto, perde il suo potere di trasformare il glicogeno in glucosio in presenza dei prodotti pancreatici, come deve avvenire nel mio caso, dove il pancreas è funzionante, ma solo una piccola parte arriva a trasformare un poco di glicogeno, e ciò forse, per la rapidità con la quale una grande massa di fermento diastasico, viene introdotta rapidamente.

Mi spiego a questo modo, le piccole quantità di zucchero che si riscontrano nelle urine dei cani, dopo l' introduzione nelle vene della saliva.

Ho independentemente, da ogni considerazione precedente, tentato di dare una dimostrazione diretta dell'influenza dei prodotti pancreatici sul fermento salivare; ed ho estirpato le ghiandole salivari, dopo avere reso gli animali diabetici con l' estirpazione del pancreas; ma l' operazione ha tale estensione e gravità e viene praticata in animali già deperiti per la precedente estirpazione del pancreas, che non ho potuto conservarli in vita lungamente. Nei pochi giorni di sopravvivenza è mancata la glucosuria; ma non l'ho attribuita all'assenza della saliva nell'organismo, ma invece, alla gravità dell' atto operatorio.

Ho tentato di raggiungere il medesimo obbietto, praticando una fistola esofagea; in modo da deviare tutta la saliva e i prodotti buccali e di alimentare l' animale per il moncone inferiore, artificialmente.

Anche questi in animali, vidi diminuire lo zucchero e scom-

parire in certuni, ma non prestai fede a questi risultati, perchè mi riuscì impossibile disinfettare la larga ferita, praticata per la sezione dell' esofago.

Riuscendomi infruttose le ricerche, per dimostrare direttamente il mio assunto, il mio compito si riduce a considerazioni teoriche, che hanno però un serio fondamento nei fatti sperimentali da me trovati.

CONCLUSIONI

Le conclusioni più importanti, alle quali io sono venuto in seguito alle mie esperienze, sono le seguenti:

1. Le iniezioni endo-addominali di frammenti di pancreas negli animali integri, in determinate proporzioni, vengono bene tollerate e producono una leggera e transitoria glucosuria.

2. L'estirpazione completa del pancreas, produce costantemente e persistentemente la glucosuria, che si determina poche ore dopo l'estirpazione e si sospende qualche giorno prima della morte.

3. La glucosuria si manifesta tardivamente, nei casi in cui vengono lasciati aderenti al mesentero, dei frammenti di pancreas, o anche liberi nella cavità addominale e si manifesta nel momento in cui il frammento di pancreas è distrutto dai processi involutivi.

4. La forma intermittente e la forma insipida del diabete, sono legate alla presenza di frammenti di pancreas nel mesentere, funzionanti o in modo intermittente o costantemente.

5. Le iniezioni endo-addominali di succo e polpa pancreatica, franchissimi ed appena estratte dall' animale ucciso, messi in acqua indifferente, cioè contenente il 0,76 % di cloruro sodico, sospendono la glucosuria temporaneamente. Le iniezioni ripetute modificano l'andamento ordinario del diabete sperimentale.

6. Le iniezioni di saliva nelle vene, producono leggera glucosuria, una discreta fosfaturia ed ipotermia, come nel diabete sperimentale si ottiene per l'ablazione di pancreas.

7. I disturbi che conseguono all'estirpazione del pancreas, sono di due ordini: gli uni nutritizi, sono preventivamente legati all'assenza del succo pancreatico nel duodeno e quindi alle anormali digestioni; gli altri invece, come la glucosuria, sono in rapporto con l'assenza di un prodotto pancreatico nel sangue circolante.

8. È molto probabile, in seguito ai risultati sperimentali, che la glucosuria, la fosfaturia, dipendono da anormale assorbimento della saliva nell'intestino, per le modificate condizioni digestive in seguito all'assenza del succo pancreatico nel medesimo.

9. Nelle condizioni normali, è probabile che il prodotto segregato dal pancreas e versato direttamente nel sangue, agisca distruggendo il potere saccarificante salivare, nell'organismo.

Gabinetto di Fisiologia Sperimentale della R. Università.

Catania 12 Marzo 1892.

Memoria V.

Contribuzione allo studio dei parassiti malarici

MEMORIA

(con una Tavola)

di B. GRASSI
Professore di Zoologia

e di R. FELETTI
Professore di Clinica Medica Propedeutica

I. — Introduzione e cenni storici

Prima di entrare in argomento, ci si permetta di accennare la ragione che ci spinse a studiare insieme la questione dell' etiologia malarica. Questa ragione fu il convincimento: che dall' opera di un zoologo e da quella di un clinico combinate assieme, meglio che altrimenti, potesse venir rischiarato il problema. Ecco perchè uno di noi (Grassi), il quale si era occupato a lungo di protozoi parassiti, senz' aver potuto convincersi che le forme indicate dal Laveran, dal Marchiafava, dal Celli e dal Golgi fossero veri parassiti, si associò all' altro (Feletti), pur dedito allo studio della malaria.

Così nacque la presente Memoria, che affidiamo al giudizio dei savii lettori. Noi speriamo soltanto che essa li invoglierà a ripetere la nostra prova; inquantochè, vogliamo fin d' ora premetterlo, noi non ci lusinghiamo di poter facilmente render accette ai clinici, ai patologi, agli igienisti etc., molte delle nostre conclusioni. Non avendo essi per l' indole dei loro studii, quel chiaro concetto della specie, che pur possiede qualunque sistematico in botanica od in zoologia, di certo a lungo combatteranno ancora per sostenere delle trasformazioni, che ritengono seriamente confortate dalla teoria darwiniana.

Prima che noi ci occupassimo della malaria, uno di noi (Grassi) aveva proposto al chiarissimo Prof. Celli, già molto addentro in questi studi, di mettersi per la via, che poscia noi stessi abbiamo percorsa.

Tre concetti il Grassi espose al Celli, quando questi, nell'estate del 1887, passò qualche giorno a Catania.

Il primo concetto era il seguente. Occorre determinare se il supposto parassita malarico abbia un nucleo. Se ciò si arriva a dimostrare, si può definitivamente conchiudere che siamo veramente davanti ad un parassita, non avendo nucleo il globulo rosso adulto dell'uomo, e non potendo perciò acquistarlo il globulo rosso stesso nel degenerare. Se invece il supposto parassita non possiede nucleo, allora la sua natura parassitaria resta sempre più discutibile; perchè bisogna riferirlo ad una legione, la cui esistenza è molto incerta, quella dei Moneri. — Quasi due anni più tardi il Celli in collaborazione col Guarneri pubblicava appunto una serie di interessanti ricerche in proposito. Queste ricerche, sopratutto le belle figure, *lasciavano credere* che il nucleo esistesse veramente nei supposti parassiti malarici. Ma, sopra tutto perchè anche nel globulo rosso adulto furon descritti residui del nucleo, preesistente nel periodo giovanile, per poter arrivare alla conclusione definitiva sopra detta, occorreva una *dimostrazione indiscutibile,* e tale non ci sembrò quella data dai suddetti Autori, come si vedrà esattamente più avanti.

Il secondo ed il terzo concetto, esposti dal Grassi al Celli, non furono accolti da questo egregio collega. Il Grassi, cioè, era d'avviso che in ogni caso le *semilune* dovessero rappresentar un parassita differente dal *corpo pigmentato,* e ciò al Celli sembrò troppo inverosimile. Il Grassi infine trovava opportuno di cercar nuovi lumi nella parassitologia comparata; e, perchè allora appunto erano apparsi i primi lavori del Danilewsky, il Grassi, già, durante il breve soggiorno che l' egregio collega Celli fece a Catania, gli raccolse dei rettili etc. Questa comparazione parve forse al collega Celli assunto troppo lontano dalla meta, a cui aspirava.

Il secondo concetto, or ricordato, tornò in mente al Grassi do-

pochè il Golgi, per primo, colle sue finissime ricerche determinò l'esistenza di tre varietà del parassita malarico. Fu allora che il Grassi pensò che si poteva injettare sangue contenente una varietà, per vedere se si riproducesse la stessa varietà, od un'altra, nella speranza di ottenere così un nuovo criterio per giudicare sulla natura dei parassiti stessi. Egli comunicò al Celli questo suo pensiero. Del quale dimostrarono poi la giustezza, gli sperimenti fatti dall' Antolisei, dal Gualdi e dall' Angelini nella Clinica del Ch.mo Prof. Baccelli.

Noi dunque cominciammo le nostre ricerche, quando quelle degli altri eran già molto avanzate. E, perchè le dovemmo fare in un ambiente non molto opportuno e con mezzi esigui, ben pochi fatti nuovi potevamo sperar di scoprire in un campo, nel quale avevano mietuto copiosamente osservatori acuti ed instancabili, quali il Golgi, il Celli, il Marchiafava etc.

E quel che si presagiva, accadde veramente, e peggio ancora; dacchè il Celli dopo le nostre note preliminari sui parassiti malarici degli uccelli, insieme col Sanfelice coltivò anche questo campo, e subito pubblicò sull' argomento una Memoria molto interessante accompagnata da molto belle figure.

Ciò non ostante noi crediamo che le nostre Note preliminari non bastino a dare un concetto adequato delle nostre ricerche e che l'attuale pubblicazione, nei limiti, in cui la teniamo, sia non soltanto giustificata, ma necessaria.

Ci preme però di far notare, già in questa Introduzione, che nella nostra Memoria è nuova quasi soltanto la coordinazione scientifica di fatti in gran parte noti.

Tre sono i risultamenti principali dei nostri studi, prolungati per circa un biennio :

I. Abbiamo dimostrato con tutta sicurezza che i parassiti malarici hanno un nucleo vescicolare, come quello di molte Amebe. Questo nucleo piglia la parte dovuta nei fenomeni di riproduzione, ed è già evidente nelle cosidette spore, le quali non hanno membrana.

Dopo questa dimostrazione nessuno può più dubitare della vera natura dei parassiti malarici, od attribuirli a degenerazione dei globuli rossi.

II. Abbiamo provato *ad evidentiam* che può ospitar nell'uomo un certo numero di specie di parassiti malarici (probabilmente cinque) : vere specie, nel senso generalmente accetto dai sistematici, che cioè una forma non si tramuta in un' altra.

III. Probabilmente i parassiti malarici sono dimorfi, e precisamente altra è la forma che assumono in vita parassitaria, altra è quella che assumono in vita libera. In vita libera verosimilmente sono amebe in senso largo, o già note, o confuse con forme note.

All' esposizione minuta delle nostre ricerche dovremmo premettere la storia dei parassiti malarici.

Ma, se torna facile accennare in brevi termini i punti fondamentali, riesce penosissimo il voler discendere ai singoli fatti, essendosi dibattute e dibattendosi ancora con acrimonia quistioni di priorità, nelle quali fummo noi stessi trascinati nostro malgrado. Si può aggiungere che già possediamo numerose storie intorno alla scoperta dei parassiti malarici, e forse più d' una è scritta con soverchio amore paterno. Noi perciò intendiamo in questi *cenni storici* di scansar i fatti minuti e di accennare soltanto i punti fondamentali colla massima imparzialità, di cui ci sentiamo capaci. E con gran piacere cercheremo mettere in bella luce la parte importantissima che i nostri connazionali hanno avuto nello studio della malaria.

Col Tommasi Crudeli comincia il periodo veramente scientifico degli studii sull' etiologia della malaria. Quantunque questo illustre e benemerito scienziato siasi lasciato traviare dal concetto, una volta predominante, che anche la malaria dovesse aver per causa un batterio e perciò nella scoperta del parassita non avesse fortuna, egli è stato però il maestro che ha indirizzato il Marchiafava ed il Celli allo studio dei globuli rossi alterati dalla malaria. V' ha di più : il Tommasi Crudeli ha studiato la quistione anche da un altro punto di vista importantissimo, che si può dir *pettenkofferiano*, ed il nome del Tommasi Crudeli resta per la malaria non meno

celebre di quello del Pettenkoffer per il tifo addominale e per il colera.

Tutti riconoscono che vero scopritore dei parassiti malarici è stato il Laveran, il quale, tenuto calcolo degli obbiettivi del microscopio, dei quali allora si disponeva (1880), ha veduto moltissimo. Bisogna però confessare che il Laveran colse il fior fiore, e lasciò poi ai suoi continuatori *interamente l' improba fatica* di dimostrare che egli aveva colpito nel segno e di dipanar una matassa che uscì dalle sue mani imbrogliatissima. Egli dopo il 1880 non soltanto non fece più nulla di nuovo, ma combattè sistematicamente tutto quanto di nuovo gli altri autori andavano scoprendo, come ne è prova evidente la sua ultima pubblicazione.

Al Marchiafava ed al Celli spetta una parte eminente, che nessuno potrà mai sconoscere se non è accecato da amor di partito.

Con una tenacia ammirevole, essi hanno sostenuto il concetto fondamentale del Laveran. A loro spetta il merito di aver determinato e, quasi diremmo, seriamente scoperto il cosidetto plasmodio, di cui hanno precisata la sede e provata pure la grande importanza diagnostica.

Essi hanno esattamente descritte due nuove specie di parassiti malarici dell' uomo; senza però distinguerle nè tra di loro nè dalle altre *(Haemamoeba praecox, Haemamoeba immaculata).*

Al Celli, che collaborava col Guarneri, devesi la scoperta del nucleo in certi stadi di sviluppo dei parassiti malarici, benché in realtà egli lo abbia interpretato inesattamente.

Infine ai colleghi di Roma debbonsi molti fatti speciali assai interessanti.

E dai primi loro lavori prese appunto le mosse il Golgi: questo sommo e sempre classico osservatore profittando d'un ambiente, in cui i varii parassiti malarici si trovano più spesso separati, arrivò a conclusioni così importanti che il suo nome merita posto accanto a quelli del Laveran, del Marchiafava e del Celli.

Egli dimostrò che si possono distinguere tre varietà di parassiti malarici (*varietà che forse potrebbero,* secondo l'autore, *trasfor-*

marsi l'una nell' altra — varietà d' una sola e medesima specie), una legata alle febbri irregolari, un' altra alla terzana e la terza alla quartana, ognuna con un ciclo evolutivo e riproduttivo, corrispodente mirabilmente coll' andamento degli accessi febbrili. Egli *asserì* che specialmente questi cicli regolari indicavano *con tutta sicurezza* che le forme scoperte dal Laveran erano parassiti, e non prodotti di degenerazione.

A parte l' inesattezza riguardante le trasformazioni delle varietà dei parassiti malarici, a parte l' imperfezione dello studio delle febbri irregolari, le scoperte del Golgi sono di grandissimo interesse, e tutti gli studiosi serii le hanno confermate e profondamente ammirate.

Molti altri autori s' occuparono dell' argomento, ma non vogliamo qui venir a parlarne sembrandoci esiguo il loro merito. Saremmo però ingiusti se chiudessimo questa sommaria rassegna senza citare il nome dell' Antolisei coi suoi collaboratori Angelini e Gualdi. Gli sperimenti fatti dall' Antolisei (troppo presto rapito alla scienza) hanno incontrastabile valore. Egli ha cominciato a tentare di precisar meglio che valore avesse il termine *varietà di parassiti malarici*, messo fuori con cautela, cioè senza commenti dal Prof. Golgi. Noi qui alludiamo agli ultimi tre sperimenti fatti dallo Antolisei (in uno la varietà della terzana ha riprodotto la stessa varietà, in un secondo si è verificato lo stesso fatto per la quartana ed in un terzo per le semilune).

Invece i primi sperimenti fatti dallo stesso Autore erano impuri, e perciò diedero esiti, che mal intesi dai sostenitori del polimorfismo del parassita malarico, servirono poi come strumento per depreziare gli ultimi tre, che erano stati condotti invece con tutto il desiderabile rigore scientifico; ad essi soltanto l' Antolisei stesso, prima della sua morte, attribuiva valore.

Le ricerche del Canalis sulla terza varietà del parassita malarico sono molto brillanti, e, se altri arriverà a confermarle, confutando le nostre conclusioni contrarie, certamente il nome dell' igienista di Genova non potrà venir dimenticato.

II. — Nomenclatura

Svariati nomi vennero applicati ai parassiti malarici dell' uomo e regna tuttora una certa confusione, che dipende sopratutto da due ragioni.

Prima ragione: la maggior parte di quelli che ebbero occasione di dar questi nomi ai parassiti malarici, oppure di usarli nei loro scritti, ignoravano le leggi fondamentali della nomenclatura degli esseri organizzati, leggi accettate da tutti i naturalisti. Seconda ragione: i più credettero e credono tuttora che la malaria sia prodotta da un solo parassita, e non da varii parassiti.

Noi abbiamo ritenuto opportuno di proporre una nuova nomenclatura che ci sembra molto semplice e molto razionale.

Aboliamo i termini *corpi sferici, corpi semilunari, o falciformi, corpi pigmentati, et similia:* a questa abolizione ci autorizzano senza discussione le leggi della nomenclatura degli esseri vivi.

Aboliamo anche il termine *plasmodio* (*plasmodium malariae*):

I. perchè *plasmodio* in botanica, come in zoologia, ha un significato ben definito e generale (fusione d' un certo numero d' amibe, restando i loro singoli nuclei tutti distinti), e ciò fin da un' epoca molto anteriore a quella, in cui il Celli e il Marchiafava lo proposero per indicare i parassiti malarici;

II. perchè i plasmodi dei zoologi e dei botanici nulla hanno che fare coi parassiti della malaria;

III. perchè il Celli e il Marchiafava adoprarono il termine plasmodio fino agli ultimi tempi, evidentemente senza aver inteso di applicare le regole della nomenclatura binaria (1);

IV. perchè esso è stato applicato a tutte le specie dei parassiti malarici dell' uomo;

---

(1) Per es. nel 1889 il Celli e il Guarneri distinguono nel parassita malarico due stadi, che denominano *stadio ameboide o dei plasmodi e stadio dei corpuscoli falciformi (Annali d' agricoltura 1889: Mem. di Celli e Guarneri: Sull' Etiologia dell' infezione malarica).*

V. perchè l' abolizione del termine plasmodio non sarà fonte d' alcuna confusione.

Aboliamo anche il termine Amoeba proposto da uno di noi (Grassi) ed adottato dal Golgi, perchè, nello stato attuale delle nostre cognizioni, è bene tener ancora distinto il gen. *Amoeba* dei zoologi, dai parassiti malarici, e ciò risulterà chiaro in un capitolo successivo.

Molti altri nomi vennero introdotti dal Danilewsky, dal Kruse, dal Celli e dal Sanfelice per indicar quei parassiti degli anfibi, dei rettili e degli uccelli, che sono affini ai parassiti malarici dell' uomo.

Il Danilewsky senza seguir le regole della nomenclatura, propose parecchi termini (pseudovacuoli, pseudospirilli, etc.), che debbono certamente abolirsi.

Egli poi denominò *Polimitus malariae*, le forme flagellate che, a nostro parere, non sono altro che parassiti malarici vicini a morire. Infine confuse, coi parassiti in discorso, altri che con essi nulla hanno che fare (*Drepanidium* s. *Haemogregarina s. Pseudovermiculus*).

Il Kruse invece si uniformò in parte alle leggi della nomenclatura e propose di dividere i parassiti malarici in tre generi: *Haemogregarina (Danilewsky), Haemoproteus* (*Kruse)* e *Plasmodium* (*Marchiafava e Celli*), ad ognuno dei quali ascrisse una o parecchie specie.

Ma, osserviamo noi, l' *Haemogregarina* vera nulla ha che fare, come già sopra si disse, coi parassiti malarici, l' *Haemoproteus* fonde a torto i generi *Haemamoeba* e *Laverania* da noi precedentemente proposti; ed infine il *Plasmodium* non si può accettare per le ragioni già sopra dette. Perciò neppure i generi proposti dal Kruse debbono conservarsi.

Ciò che osservammo contro la nomenclatura proposta dal Kruse, vale anche contro il Celli e il Sanfelice, che pur l'adottarono.

Premesse queste considerazioni, la cui ragionevolezza apparirà meglio più avanti, riferiamo la nomenclatura da noi adottata, aggiungendovi i principali sinonimi.

Denominiamo in generale *Parassiti malarici* i parassiti che producono la malaria nell' uomo, come pure i parassiti degli animali, che hanno affinità con quelli producenti la malaria nell' uomo. Ma siffatta denominazione, se è comoda per intenderci, non può però trovar posto nei quadri sistematici.

Dividiamo i parassiti malarici in due generi. Questi due generi sono molto affini, vicinissimi l' uno all'altro, per es. come i generi *Amoeba, Hyalodiscus, Dactylosphaerium* tra di loro. Essi non indicano perciò due esseri totalmente differenti, ossia lontani l'uno dall'altro, come hanno creduto parecchi medici poco pratici di nomenclatura.

Ad ognuno di questi generi ascriviamo parecchie specie. Le differenze, che presentano tra di loro le specie di ciascun genere, non sono di minor entità di quelle, che distinguono tra di loro molte specie di protozoi. Il Golgi ha giudicato queste specie di parassiti malarici, come varietà e più tardi anche subspecie (*Abarten*) di *una sola e medesima specie.* Noi non vogliamo qui rinnovare le vecchie quistioni riguardanti i criteri differenziali tra specie e varietà. Diciamo soltanto che se si vogliono ritenere varietà le specie dei parassiti malarici, si debbono ritener varietà anche molte altre specie di protozoi da tutti riconosciute per buone.

In ogni caso importa fin d' ora fissare che, se anche le varie forme dei parassiti malarici si credono contro il nostro parere, semplici varietà, si deve *ammettere l' impossibilità* che una varietà si trasformi nell' altra, contrariamente all' opinione del Golgi ed alla convinzione di molti autori.

I due generi da noi proposti sono :

I. *Haemamoeba* (Ameba del sangue)
II. *Laverania* (dedicata al Laveran (1)).

Al gen. *Haemamoeba* riferiamo le seguenti specie:

(1) Il Laveran si è lamentato perchè gli abbiamo dedicato soltanto il secondo genere, e non anche il primo, che è pur stato da lui scoperto. Rispondiamo che nessuna legge imponeva di denominar dal Laveran i parassiti malarici, e che noi credevamo d' aver sufficientemente riconosciuto i suoi meriti, dedicandogli il genere da lui meglio precisato.

I. *H. malariae* (si trova nell' uomo: produce le quartane: è quella forma di parassita malarico, il cui ciclo evolutivo è più facilmente rilevabile, comparendo costantemente tutti gli stadi di sviluppo nel sangue periferico).

II. *H. vivax* (si trova nell' uomo: dà la terzana: fa movimenti *vivaci*).

III. *H. praecox* (si trova nell'uomo: dà le perniciose [soltanto?]: è caratterizzata dalla sua *precoce* segmentazione, quando una parte grande del globulo rosso è ancora intatta).

IV. *H. immaculata* (si trova nell' uomo; dà le perniciose [soltanto ?] ed è caratterizzata dalla sua precocissima segmentazione, quando non ha ancora acquistato pigmento).

Le forme I. e II. vennero distinte dal Golgi, le forme III. e IV. vennero scoperte dal Marchiafava e dal Celli, che le riferirono però alla *Laverania malariae.*

V. *H. relicta* (negli uccelli).

VI. *H. subpraecox* (negli uccelli: rassomiglia molto alla *H. praecox*).

VII. *H. subimmaculata* (negli uccelli: rassomiglia molto alla *H. immaculata*).

Le forme V, VI e VII intravvedute appena dal Danilewsky, vennero distinte da noi, e la nostra distinzione fu confermata dal Celli e dal Sanfelice: il processo di riproduzione di queste forme era sfuggito totalmente al Danilewsky e venne rilevato da noi per i primi.

Al genere Laverania riferiamo tre specie:

I. *Laverania malariae* (si trova nell' uomo; produce le quotidiane, le subcontinue e le febbri a lunghi intervalli del Golgi).

II. *Laverania Danilewsky* (si trova negli uccelli).

III. *Laverania ranarum* (si trova nelle rane).

Accenniamo qui la sinonimia.

HAEMAMOEBA

(in italiano Emameba)

SINONIMIA: *Amoeba* (Grassi e *pro parte* Golgi).
Plasmodium (*p. parte:* Marchiafava e Celli etc.)
Corpo pigmentato (Marchiafava e Celli).
Corpo sferico (*p. parte:* Laveran).
Haemoproteus (*p. parte:* Kruse etc.)
Haemogregarina (*p. parte:* Metschnikoff, Kruse, Danilewsky etc.)
Drepanidium (*p. parte:* Danilewsky, Kruse).
Pseudovacuoli (*p. parte:* Danilewsky).
Polimitus (*p. parte:* Danilewsky).

LAVERANIA

(in italiano Laverania)

SINONIMIA: *Semilune* (Laveran)
Plasmodium (*p. parte:* Celli, Marchiafava etc.)
Haemoproteus: (*p. parte:* Kruse etc.)
Pseudovermiculi (*p. parte:* Danilewsky).
Haemogregarina (*p. parte:* Kruse, Danilewsky etc.).
Drepanidium (*p. parte:* Danilewsky, Kruse etc.).
Polimitus (*p. m. parte*: Danilewsky).
Pseudovacuoli (*p. parte:* Danilewsky).

La sinonimia delle specie risulterà dai paragrafi successivi del presente lavoro.

Noi useremo altri termini di facile intelligenza. I germi dei parassiti malarici verranno da noi denominati *Gimnospore* perchè non hanno membrana; ed il modo peculiare di riproduzione dei parassiti stessi, *gemmazione interna* od *endogenia*, da cui appunto derivano le gimnospore.

III. — Struttura dei parassiti malarici e loro ciclo evolutivo.

A. Metodi d' indagine

Parecchi sono i metodi, che ci hanno servito per studiare la struttura dei parassiti malarici.

I. Dobbiamo premettere che alcune volte i parassiti malarici, per condizioni che non possiamo determinare, mostrano già a fresco e senz' alcun artificio un evidentissimo nucleo con corpuscolo nucleoliforme e membrana nucleare.

II. Ma queste eccezioni non potevano bastare per uno studio esatto.

E d' altronde per dimostrare indubbiamente la presenza del nucleo, era necessario ricorrere alle sostanze coloranti.

Noi abbiamo verificato che il corpuscolo nucleoliforme dei parassiti malarici, e i filamenti cromatici, se ve ne sono, si possono tingere con la maggior parte delle sostanze coloranti usate a tale scopo in istologia (carminio, ematossillina, ecc.), mentre la restante parte del corpo del parassita si può ottenere o affatto incolora, o lievemente tinta.

Ma, per cause che cercammo invano, la colorazione verificasi, difficilmente, se il sangue senza venir disseccato si fissa con le solite sostanze (acido osmico, liquido di Flemming, acido picro-acetico, sublimato, ecc.), e in ogni caso non riesce mai intensa. Essa però è sufficiente per confermare il nostro giudizio che i parassiti malarici hanno un nucleo.

III. Buoni preparati dimostranti *ad evidenza* il nucleo si ottengono col metodo di Nikikoroff da noi modificato.

Il sangue steso, a strato sottilissimo sopra un vetrino coprog-getti, si lascia seccare all' aria e subito dopo si immerge in un liquido, composto di alcool assoluto ed etere (a parti uguali), a cui si aggiunge qualche goccia di acido acetico glaciale. Il preparato si colora quindi con l'ematossilina; indi si toglie l'eccesso di colore,

si disidrata e si fissa nel balsamo del Canadà con le cautele a tutti note.

IV. Soddisfacenti risultati si ottengono col seguente metodo:

Si mescola ben bene una piccola quantità di sangue malarico raccolto sul vetrino portoggetti con un po' di acqua distillata e si mette quindi il preparato in camera umida per 15-20 minuti. Poi si espone ai vapori di acido osmico; ed infine vi si aggiunge una goccia di ematossilina, o di picrocarminio, o di carminio alluminato. Così dopo qualche ora si ottiene una buona colorazione dei parassiti malarici. Volendo colorirli col carminio acido di Brass, basta mescolare al sangue un poco del detto carminio, e dopo alcuni minuti si fissa il preparato coi vapori di acido osmico. Si noti che lasciando il preparato a sè un po' più di tempo, il carminio acido disgrega i parassiti malarici.

V. Però il metodo più semplice, comodo e alla portata di tutti, è il seguente: Si mette sul vetrino portoggetti una goccia di soluzione allungata di bleu di metilene, o di fucsina (una goccia di soluzione alcoolica satura in tant'acqua distillata quanta ne contiene un comune vetro da orologio); indi raccolta una piccola goccia di sangue malarico sul vetrino coproggetti, si lascia cadere questa sopra la goccia del liquido colorante. Per mescolare i due liquidi, basta sollevare da un lato il vetrino coproggetti e lasciarlo ricadere. Allora il preparato è ben riuscito, quando appare *del tutto trasparente.*

Con questi metodi si ottiene di solito il corpo nucleoliforme intensamente colorato e così pure i filamenti di cromatina, quando se ne trovano. La membrana del nucleo può, o non apparire colorata, e così pure il protoplasma. Il succo nucleare resta incoloro. In ogni caso il corpo nucleoliforme viene assai più intensamente colorato del resto del parassita.

Giusta i metodi IV e V si uccidono i parassiti malarici con l'acqua distillata. Per quanto ciò a tutta prima possa sembrare irragionevole, è un fatto però che si ottengono risultati uguali a quelli ottenibili cogli altri metodi, anzi la colorazione è assai più

intensa, e la membrana del nucleo e il succo nucleare risaltano assai di più.

Noi non sappiamo spiegarci come agisca sui parassiti malarici il liquido che viene a formarsi aggiungendo al sangue acqua distillata.

Certo è però che si può contare su questo ultimo metodo per dimostrare il nucleo, come provano i raffronti da noi fatti, osservando a fresco, ovvero osservando preparati eseguiti cogli altri metodi, compreso quello del Mannaberg, od anche sperimentando il nostro metodo su altri protozoi parassiti (per es., quelli delle termiti). Notisi però che non pretendiamo punto che il metodo sia commendabile per lo studio delle finissime particolarità di struttura, quali ci vennero apprese dalle più moderne ricerche di Van Beneden, Boveri, ecc.

In conclusione è possibile così di ottenere i parassiti malarici colorati bene, come le amebe (vedi p. es., le figure del Gruber). Il loro nucleo comportasi appunto come quello delle amebe, soltanto si colora assai più difficilmente.

B. Struttura dell' Emameba della quartana (*Haemamoeba malariae*)

La gimnospora, quale risulta dal processo di endogenia e quale si riscontra appena entrata nel globulo rosso, consta di un nucleo relativamente grande, circondato da scarsissimo citoplasma; questo citoplasma da una parte per lo più sembra mancante. Qualche volta però, è evidente che ve ne esiste almeno un sottilissimo straterello.

In ogni caso il nucleo appare eccentrico.

Esso è vescicolare; e, come tale, è un sacchetto (delicatissima membrana) riempito di succo nucleare, eccetto una piccola parte in cui si trova un nodetto nucleoliforme (1). Questo nodetto è relativamente piccolo, per lo più tondeggiante, e appare addossato alla

(1) Diciamo nodetto nucleoliforme, perchè crediamo che non si possa ritenere sicuramente un vero nucleolo e potrebbe anche interpretarsi come un cromosoma.

membrana, che può anche rendere sporgente in fuori, ovvero sembra più o meno scostato da essa: se anche in questo secondo caso, sia in realtà addossato alla membrana, ed il non sembrarlo derivi dalla posizione in cui si osserva, è circostanza difficile a determinarsi. Questo nodetto rappresenta la sostanza cromatica del nucleo.

Il citoplasma può offrire chiari accenni di una struttura alveolare e non presenta in nessun caso una sicura distinzione in strati.

Il flagello descritto dal Plehn nella gimnospora non venne da noi riscontrato: noi riteniamo che esso esprima un' alterazione della gimnospora. E che non sia un vero flagello, lo dimostrano anche i rigonfiamenti riscontrativi dallo stesso autore. Ritorneremo sull'argomento più avanti.

La gimnospora entrata nel globulo rosso (si denomina allora Emameba) va ingrandendo.

Il citoplasma cresce relativamente più del nucleo: questo resta sempre molto eccentrico. Nel nucleo intanto continuano ad essere distinti la membrana, il succo nucleare, ed il nodetto nucleoliforme. Quest' ultimo si presenta sempre più o meno eccentrico, è di forma tondeggiante, o subtriangolare, o subquadrangolare; e da esso, quando l' Emameba ha raggiunta una certa grandezza, si vedon spesse volte partire tre, quattro fili delicatissimi, che vanno verso la membrana. Talvolta il corpo nucleoliforme vedesi ancora addossato alla membrana nucleare, ed allora dei filamenti suddetti non riscontrasi traccia.

Perchè i filamenti si colorano come il corpo nucleoliforme, mostrando anch' essi affinità per il carminio, l' ematossilina etc., riteniamo che il nodetto coi relativi filamenti rappresentino il così detto reticolo nucleare, fornito, nel caso attuale, d' unico nodetto. La membrana nucleare può mostrare degli ispessimenti, che si tingono come il nodetto ed i filamenti: fanno forse parte anch' essi del reticolo nucleare. Tutta la membrana talvolta coi colori d' anilina si tinge fortemente, come il reticolo nucleare: ciò non verificammo però mai nè col carminio, nè coll' ematossilina.

Il citoplasma ora presenta un aspetto alveolare, ora mostra soltanto dei granuli più o meno fini, che coi colori d'anilina possono colorirsi intensamente, quasi mai però così intensamente, come il nodetto nucleoliforme. Nel citoplasma possono notarsi frammenti di globulo rosso (cibo ancora indigerito), oppure corpuscoli di color oscuro, ossia di pigmento, evidentemente derivati dall'emoglobina trasformata (residuo della digestione). Alle volte appaiono anche uno, o parecchi vacuoli non contrattili.

È ben noto che l'Emameba può far movimenti ameboidi, emettendo così e ritirando pseudopodi filiformi, o digitiformi, o lobosi; li emette in svariate direzioni, a gran preferenza verso la periferia del globulo rosso.

Una vera locomozione non si verifica che eccezionalmente.

Come si nutra l'Emameba è difficile precisarlo. Sopratutto nelle Emamebe piccole, come abbiamo or detto e come altri prima di noi hanno già osservato, veggonsi dei veri frammenti di globulo rosso, ma specialmente nelle Emamebe un po' grandi il fatto si verifica troppo di raro per poterlo ritenere regolare. Bisogna ammettere che di regola l'Emameba si nutre, per così dire, succhiando colla sua periferia il globulo rosso, dentro il quale si trova: assume, cioè nutrimento liquido, che ricava dal globulo rosso, non sappiamo in qual modo.

Man mano che l'Emameba va ingrandendo, avvicinandosi, cioè, alla maturazione, vanno cessando i movimenti ameboidi sicchè diventa tondeggiante, ma più o meno appiattita.

Spesse volte il citoplasma va distinguendosi nettamente in due strati, uno esterno, che contiene per lo più esclusivamente il pigmento ed uno interno, che per lo più ne va privo. Del nucleo va ingrandendo relativamente più (sempre?) il nodetto nucleoliforme, che lo può occupare in gran parte. Si trovarono molti esemplari grossi, tondi e che si potevano giudicar maturi per la riproduzione, nei quali il nodetto nucleoliforme si era allungato a mo' di bastoncello, molti altri, in cui esso tendeva a dividersi, o già si era diviso in due. Questi stadi corrispondevano a 15-18 ore prima dell'accesso febbrile.

Nelle ore successive e precedenti l' accesso, abbiamo trovato molto abbondanti le Emamebe in cui si contavano quattro, cinque, otto, dieci nodetti nucleoliformi.

Ad un momento, che non abbiamo potuto determinare, attorno ad ognuno dei nodetti nucleoliformi, neoformati per divisioni successive, disponesi succo nucleare ed una delicatissima membrana.

Probabilmente questo fenomeno ripetesi in ogni successiva divisione, perchè noi talvolta abbiamo riscontrato attorno ad ogni nodetto nucleoliforme, succo nucleare, già quando ve n' erano soltanto due, quattro etc.

Che succeda dei filamenti del reticolo (cioè cromatici) e della membrana, non abbiamo potuto stabilirlo.

Per il processo di moltiplicazione or descritto, l' Emameba diventa plurinucleare. Più tardi specialmente attorno ad una parte (metà) di ogni nucleo disponesi un po' di citoplasma, pure in un momento ed in un modo che non abbiamo ben potuto precisare, ed abbiamo così le gimnospore, di sopra descritte.

Come ha descritto il Golgi, resta infruttuoso il pigmento e con esso una sostanza, che è probabilmente lo strato periferico del citoplasma.

Il pigmento e questa sostanza s' accumulano in un globuletto residuale.

Le gimnospore formano un mucchietto, che non di rado ha forma di callotta più o meno alta. Così si hanno le ben note figure di segmentazione.

In questo mucchietto distinguiamo:

I. una cisti avventizia, che è secondo la nomenclatura del Bütschli la pellicola e lo strato alveolare più o meno completo del globulo rosso, e che più tardi scompare, lasciando così disgregarsi le gimnospore;

II. un globuletto residuale, per lo più collocato nel centro della faccia piana della callotta;

III. le gimnospore sopra descritte, disposte per lo più in uno strato, che delimita la callotta.

Varia molto il numero delle gimnospore, che ogni Emameba può produrre, e fors'anche varia alquanto il modo di divisione del nucleo (in alcuni esemplari troviamo una gimnospora grande e parecchie piccole). Talvolta ad un dato momento, l'Emameba matura, invece delle modificazioni descritte nel nodetto nucleoliforme, mostra questo nodetto come fornito d' un vacuolo, talvolta anche come fornito di parecchi vacuoli, talvolta infine questo nodetto scompare totalmente. Noi abbiamo interpretato questi fatti come esprimenti degenerazione, mentre Mannaberg li ritiene normali.

Il processo da noi descritto per il quale l' Emameba diventa plurinucleata, trova riscontro nell' *Amoeba coli* (Grassi e Calandruccio).

Il processo di frammentazione del nodetto nucleoliforme è già stato descritto molte volte nelle Amebe ed in casi di divisione cellulare diretta ad es. dall'Hamann negli Echinorinchi (1).

Del resto con nuovi metodi si potranno meglio precisare i fenomeni quì descritti.

In complesso a tutta prima sembra di poter conchiudere che l' Emameba si riproduca per divisione diretta del nucleo : non concludiamo definitivamente perchè gli oggetti, a cui si riferiscono le nostre ricerche sono troppo piccoli, ed i metodi da noi adoperati non sono i migliori, che la scienza suggerisce per questo genere di ricerche.

Non vogliamo tacere però che, paragonando il nodetto nucleoliforme ad un ansa cromatica, il modo di riproduzione descritto da noi verrebbe a trovar un intimo rapporto nella riproduzione per divisione indiretta (sdoppiamento delle anse cromatiche).

Un punto che vogliamo far risaltare si è che la gimnospora, appena penetrata nel globulo rosso, vi si riscontra ancor qual è nata.

Due gimnospore, ancora quando sono fuori del globulo rosso, possono talvolta fondersi assieme: ciò possono fare anche due giovani Emamebe dentro il globulo rosso. Si tratta però *di processi eccezionali,* di cui ignoriamo l' esito definitivo.

(1) *Jen. Zeitschrift.* 1891.

Riassumendo: l'Emameba della quartana è un'ameba parassita uninucleare , senza vacuoli contrattili : riproducesi per endogenia (gemmazione interna), la cisti essendo formata dall'oste ed i germi essendo gimnospore, essenzialmente uguali alla Emameba genitrice.

C. Struttura e ciclo evolutivo delle altre Emamebe.

La stessa struttura e le stesse fasi vegetative e riproduttive ripetonsi per le altre Emamebe dell'uomo, e le differenze sono costituite da caratteri di secondaria importanza, facili a rilevarsi e già ben precisati dai varii autori. Noi li riassumeremo nella parte sistematica.

Le Emamebe degli uccelli distinguonsi sopratutto perchè non mostrano movimenti ameboidi. La circostanza che si presentano sotto svariate forme (ovalare, allungata, tonda, triangolare etc.) ci fa supporre però che sian capaci di far movimenti ameboidi.

Le Emamebe degli uccelli hanno un nucleo come quelle dell'uomo.

D. Struttura e ciclo evolutivo delle Laveranie.

Cominceremo dalla *Laverania malariae.* Essa è molto prossima all' Emameba e in sostanza ne presenta la stessa struttura, ed ha di singolare soltanto la disposizione del pigmento. La giovanissima Laverania è indistinguibile da un'Emameba giovanissima.

Presto però assume una figura allungata (monassone), ma diritta. A poco a poco va ingrandendo e, di regola quando gli estremi toccano la periferia del globulo rosso , comincia ad incurvarsi, e questo incurvamento permette alla Laverania di superar di molto il diametro del globulo rosso. Così la Laverania acquista la figura di una semiluna. Presenta due facce una concava e l' altra convessa ; i due estremi restano l' uno all' altro uguali.

Abbiamo così un essere semilunare, cioè a poli uguali , con due facce differenti , concava l' una, convessa l' altra.

Lo sviluppo della Laverania avviene (sempre?) vicino alla periferia del globulo rosso, del quale occupa appena una parte.

Il globulo rosso a poco a poco va atrofizzandosi, restandone alla fine soltanto uno straterello attorno al corpo semilunare ed una porzione scolorita, che grossolanamente ricorda il sacco vitellino degli embrioni, in corrispondenza alla faccia concava.

Quindi è che la Laverania adulta non ha membrana propria.

La forma della Laverania adulta, qual è stata descritta, è così caratteristica che già da per sè sola sembra sufficiente a contraddire l'opinione del Bignami, del Celli etc. che essa sia sterile (paranomale).

Descriviamo ora meglio la Laverania adulta. Distinguiamo nel corpo di quest' animale a forma semilunare un nucleo ed il citoplasma: il nucleo, per lo più tondeggiante, sta collocato nel mezzo ed è circondato da maggior quantità di citoplasma nelle parti corrispondenti ai due estremi del corpo semilunare.

Il nucleo è vescicolare.

Il nodetto nucleoliforme appare subcentrale: in alcuni casi esso non è affatto visibile, in altri è evidente ma piccolo, in altri è relativamente grande, in altri accenna a dividersi in due, o si è già diviso, ed in altri infine si è diviso in quattro.

Queste divisioni ci parvero spesse volte più evidenti, in vicinanza all' accesso febbrile, ovvero ad accesso febbrile già cominciato.

Il pigmento si può eccezionalmente trovare sparso in tutto il citoplasma; ciò però sempre soltanto in Laveranie, che non ci paiono del tutto adulte.

Quasi sempre il pigmento vedesi invece raccolto nello straterello di citoplasma, che circonda il nucleo.

Perciò anche nel citoplasma della Laverania distinguiamo due strati, uno senza pigmento, e l' altro con pigmento, ma essi sono disposti in senso inverso a quanto verificasi nell' Emameba.

Il pigmento di solito ha forma di bastoncelli.

Il citoplasma alle volte presenta nettamente una struttura alveolare, alle volte presentasi semplicemente granuloso.

Il processo di riproduzione di queste Laveranie non è ben

noto, perchè si riscontra soltanto eccezionalmente nel sangue periferico.

In molte e molte osservazioni da noi fatte sul sangue tolto da un dito, appena due volte riscontrammo una figura di riproduzione. Ciò in un malato con infezione primitiva di pure Laveranie, che noi avevamo studiato da circa due mesi e mezzo con grandissima cura, e di cui continuammo poi lo studio per altri sei mesi.

Delle due figure di riproduzione, una rassomigliava ad una Emameba della terzana in riproduzione; l'altra, veduta da noi appena artificialmente colorita, mostrava, oltre ad un residuo pigmentato, non meno di otto gimnospore, ovalari, ognuna col proprio nucleo vescicolare ben distinto.

Abbiamo trovato a fresco, nel sangue non colorito, delle Laveranie adulte, con nucleo a cifra otto, e talvolta nettamente con due nuclei, amendue circondati da pigmento. Qualche rara volta notavasi uno strozzamento della stessa Laverania adulta con due nuclei: allora uno di essi trovavasi al di qua e l' altro al di là dello strozzamento. Queste figure, a nostro parere, preludiano alla riproduzione.

Oltracciò abbiamo riscontrato nella milza delle forme tondeggianti con una piccola massa centrale di denso pigmento. Esse sono state probabilmente ritenute Emamebe dal Bignami, dal Bastianelli e dal Marchiafava. Noi crediamo invece che siano Laveranie avviantisi alla segmentazione.

Talvolta trovammo anche due, tre, e più corpi, paragonabili a gimnospore attorno ad una massa di pigmento simile alla sopradetta. Che questi corpi non appartenevano all' *H. praecox,* lo diceva nettamente la grandezza della stessa massa di pigmento.

A farci ritenere le sopradette forme tondeggianti, trovate nella milza, come Laveranie arrotondatesi, concorre anche il fatto che molte Laveranie adulte tendono a diventare e diventano tonde in vicinanza sopra tutto agli accessi febbrili. Che ciò però si verifichi con certezza anche nel sangue circolante, è circostanza, che non abbiamo potuto determinare.

Certo è però che noi trovammo forme tondeggianti anche nel sangue fissato istantaneamente coi vapori d'acido osmico.

Sotto al microscopio le forme tondeggianti possono emettere flagelli e trasformarsi così nei cosidetti *corpi flagellati*, a cui prima di noi si attribuiva grande importanza. Noi crediamo che essi esprimano un fenomeno di distruzione, o disgregazione del parassita (fenomeno agonico), come risulta dal complesso dei fatti, che qui riferiamo.

I. I flagelli riscontransi talvolta anche in corpi semilunari accorciatisi, oppure diventati a forma di bisacca, in un sacco della quale sta il nucleo col relativo pigmento, nell' altro invece sostanza ialina: non è dunque vero che i corpi flagellati siano costantemente rotondi.

Del resto l' assumere forma rotonda può indicar anche la morte vicina, come succede per molti protozoi (Mastigofori, Amebe etc).

Il numero dei flagelli è variabilissimo. Questi flagelli offrono spesso dei rigonfiamenti in punti varii, di solito ad un estremo, o verso la metà della loro lunghezza. In questi rigonfiamenti trovasi talvolta anche del pigmento. Tutto ciò contrariamente a quanto verificasi nei veri Flagellati. I flagelli della Laverania sorgono alle volte da un pseudopodo ialino, che può magari esser mobilissimo.

Contemporaneamente all' emissione dei flagelli, la Laverania emette anche dei corpuscoli ialini, rotondi, talvolta tre, quattro, o più, di differenti grandezze: essi constano di solo citoplasma, e sono le pretese gemmule del Celli. Corpuscoli simili vengono emessi da molti Protozoi morenti.

I flagelli, pochi istanti dopo che sono stati prodotti, si staccan via e, diventati così liberi, continuano a muoversi nel plasma. Ci sono, è vero, dei Flagellati, che ad un certo stadio di sviluppo buttano via i loro flagelli, ma nel nostro caso alla produzione segue troppo prontamente l' eliminazione.

II. Altri protozoi vicini a morire fanno movimenti insoliti. Il *Trichomonas* già quand' è impedito ne' suoi movimenti regolari, va incontro a deformazioni ameboidi, capaci di farlo locomuovere.

Quando poi quest' animale vien compresso tra vetrini coproggetti e portoggetti, un suo lato può diventar ondeggiante etc.

Lo Zacharias ha dimostrato che gli spermatozoi del *Polyphemus pediculus* messi in una soluzione di fosfato di soda (5 °/₀) da cilindrici, che erano, diventano fusiformi, allungandosi. Ad ognuno dei due poli si formano due prolungamenti, analoghi a pseudopodi corti; essi ingrandiscono, si dividono, vibrano e finiscono per rientrar di nuovo lentamente. In ultimo questi spermatozoi diventano sferici e si mostrano coperti di prolungamenti, rassomiglianti a ciglia vibratili. Le cellule ameboidi dell' epitelio intestinale nello *Stenostomum leucops* portano alla loro superficie un lungo fascio di ciglia vibratili: collocate nella soluzione sopra detta, si forma in un certo punto un lungo prolungamento ondeggiante analogo ad un flagello, che fa dei movimenti assai più rapidi di quelli delle ciglia.

Le amibe collocate in una soluzione debole di allume emettono degli pseudopodi lunghi e fini etc.

Da questi fatti si può conchiudere che certi esseri e certi elementi reagiscono contro i mezzi anormali, in cui si possono porre, con movimenti, che non sono quelli ordinarii e regolari; di solito così si approssimano a morire.

Le Laveranie, quando il sangue è sottratto alla circolazione e coagula, si trovano appunto in un mezzo anormale: non rechi perciò grande maraviglia, se si tramutano in corpi flagellati.

III. Nel sangue fissato, all'atto della sua uscita, coll'acido osmico non si trova alcun corpo flagellato (nè si forma in appresso).

Specialmente nei mesi invernali, è facile accertarsi, anche senza acido osmico, che nel sangue appena estratto mancano i corpi flagellati. Essi s'incontrano dopo un certo tempo, che può variare da pochi minuti a circa mezz'ora: si può assistere alla loro formazione.

Fu obbiettato che i flagelli esistono già nel sangue appena estratto, e non si possono rilevare per la vivacità enorme dei loro movimenti. Se ciò fosse, dovrebbero rilevarsi almeno i movimenti dei globuli rossi frustati e spostati da questi flagelli, il che in realtà non verificasi.

IV. Possono munirsi eccezionalmente di corpi flagelliformi, benchè molto più raramente, anche le gimnospore e le Emamebe adulte. Evidentemente quelle Emamebe adulte, che subiscono questo destino, vanno distrutte senza poter proliferare: ciò dimostra sempre più che la produzione dei corpi flagelliformi è un fenomeno di degenerazione.

V. Possono munirsi di flagelli anche i globuli sanguigni rossi. Notevole si è che, specialmente nel sangue malarico estratto durante gli accessi febbrili, alle volte questi flagelli rivestono uniformemente i globuli rossi, permettendo loro così di locomoversi, appunto come verificasi nelle Laveranie (Feletti). Questi flagelli, sempre come nelle Laveranie, si possono distaccare dal globulo rosso, e locomuovonsi allora per proprio conto. Presentano anche dei rigonfiamenti, quali abbiamo descritto per le Laveranie, ma quasi sempre però il numero dei rigonfiamenti è superiore a due.

In conclusione, questi globuli rossi flagellati trovano assolutamente riscontro nei corpi flagellati derivati dalle Laveranie. La vivacità del movimento li distingue, ma a questa vivacità non possiamo attribuire molta importanza anche perchè talvolta i flagelli dei corpi flagellati si muovono lentamente, e piuttosto celeremente quelli dei globuli rossi.

In conclusione resta giustificata la nostra convinzione che i corpi flagellati esprimano fenomeni di distruzione dei parassiti malarici e che i loro cosidetti flagelli siano in realtà pseudoflagelli.

A proposito delle Laveranie degli uccelli, avremo occasione di ricordare fenomeni simili.

Il Danilewsky crede sempre che la nostra convinzione sia infondata e soggiunge che anche i Drepanidi per comparire liberi nel plasma sanguigno hanno bisogno come i corpi flagellati, di una certa pausa, eppur nessuno li ritiene forme disorganizzantisi.

Ora, contrapponiamo noi, i Drepanidi si veggono però nei globuli rossi tali quali appajono nel plasma sanguigno.

D'altra parte, manca la certezza che, quando il sangue circola, essi possano uscire dai globuli rossi e muoversi liberi nel plasma.

Lo stesso autore si appiglia anche alla circostanza che i flagelli si possono formare, pur restando il parassita malarico, da cui originano, dentro il globulo rosso. Ma soggiungiamo noi, siamo però sempre davanti ad un fenomeno verificato soltanto nel sangue sottratto alla circolazione!

Veniamo ora alle Laveranie degli uccelli, che abbiamo denominate *Laverania Danilewsky*. Esse rassomigliano per la loro forma a quelle dell'uomo e subito conducono all'ipotesi filogenetica, che le Laveranie dell' uomo colla loro forma alludano ad un'epoca remota, in cui anche i globuli rossi adulti dell'uomo possedevano un nucleo.

Le Laveranie degli uccelli hanno dunque forma semilunare: esse possono però allungarsi tanto da toccarsi coi loro estremi e, fondendosi là dove si toccano, formare un anello. Ciò verificasi specialmente nel barbagianni.

La Laverania degli uccelli rassomiglia a quella dell' uomo per avere un nucleo vescicolare verso la parte media, di guisa che il citoplasma si trova accumulato specialmente verso i due poli della Laverania stessa.

Non è raro di trovar Laveranie degli uccelli col pigmento uniformemente sparso, come in certune dell' uomo.

Abbiamo parlato fin qui d'individui aventi già la forma semilunare. Anche la Laverania degli uccelli giovanissima, prima che possegga pigmento, o quando ne possiede ancora pochissimo, non ha forma semilunare: può essere tondeggiante, o subtriangolare e quindi è indistinguibile dalle Emamebe degli uccelli, come la Laverania dell' uomo, quand' è giovanissima, è indistinguibile dalle giovanissime Emamebe dell'uomo stesso.

Ciò che segue, caratterizza la *Laverania Danilewsky*:

1.° Il nucleo è per lo più ovalare allungato;

2.° Il pigmento trovasi sparso irregolarmente nel citoplasma, non di raro però è concentrato a preferenza verso i due poli del

corpo semilunare; talvolta trovasi anche in un unico mucchio, più o meno avvicinato ad uno dei poli.

3.º Il citoplasma può contenere frammenti di globulo rosso, lo che non riscontrammo mai nelle Laveranie adulte dell'uomo.

4.º Gl' individui, benchè giovanissimi, non fanno rilevabili movimenti ameboidi.

5.º Gli estremi della *Laverania Danilewsky* adulta, invece di esser sottili come nella *L. malariae,* sono per lo più ingrossati.

6.º Il globulo rosso, quando la *L. Danilewsky* è giunta al massimo sviluppo, è scomparso tutto, eccetto quasi soltanto il nucleo.

Gl' intimi rapporti tra la *L. Danilewsky* e la *L. malariae* sono indicati anche dalla circostanza che quella prima presenta assai spesso (sopra tutto in certi uccelli, per es. passero, barbagianni) le medesime alterazioni, che abbiamo descritte per questa ultima; diventa cioè rotonda, si trasforma in corpo flagellato *(Polimitus* del Danilewsky), produce pseudogemmule etc., lo che non abbiamo verificato per le Emamebe degli uccelli, ed è del resto eccezionale anche per le Emamebe dell' uomo.

Di frequente le Laveranie adulte, o quasi, di certi uccelli (Civette, Piccioni), quasi mai quelle di altri (Passeri), mostrano processi protoplasmatici contenenti pigmento, o no.

Questi processi sono immobili e quindi non possono senz' altro paragonarsi a pseudopodi. Processi simili si notano, benchè di rado e molto meno spiccati, in certe Laveranie adulte dell' uomo. Non siamo del tutto sicuri che questi processi siano stati prodotti quando i globuli rossi, ospitanti la Laverania, circolavano ancora, piuttosto che all' atto dell'estrazione del sangue.

La *L. malariae* molto verosimilmente può restare per un certo tempo nel sangue senza passare alla riproduzione, ancorchè sia giunta al massimo sviluppo. Nella *L. Danilewsky* degli uccelli questo fenomeno è molto più evidente: nel piccione esso può durar anche per più di un mese.

Un ultimo raffronto tra la *L. Danilewsky* e la *L. malariae* sta nel fatto che la riproduzione di quella è, per così dire, nasco-

sta, come la riproduzione di questa. Non sappiamo però nè precisamente come, nè in quali organi interni di regola si compia. Conosciamo anche per la *L. Danilewshy* appena alcuni fatti eccezionali, e sono i seguenti :

Abbiamo colorito nel sangue del piccione parecchie volte dei gruppi di gimnospore, tra cui si notavano dei granuli di pigmento. Siccome nel piccione non si trova mai alcuna Emameba, ma soltanto la Laverania, così è evidente che i suddetti gruppi corrispondevano a figure di riproduzione di queste ultime.

Abbiamo trovato nella milza, nel fegato e qualche volta anche nel midollo delle ossa del piccione e dei passeri affetti di sole Laveranie, figure simili a quelle, che abbiamo descritte nella milza dell' uomo.

Nel sangue periferico del piccione, o del passero abbiamo trovato Laveranie giunte al massimo sviluppo, le quali si strozzavano nel mezzo, venendo così ogni metà ad acquistare una metà del nucleo. Non è raro d' incontrare Laveranie simili già divise in due, ogni metà con un nucleo.

Ciò farebbe credere ad un processo di moltiplicazione per divisione : un processo simile abbiamo già accennato a proposito delle Laveranie dell' uomo.

Veniamo ora alla Laverania delle rane. Essa è per lo più ovalare allungata, non fa movimenti ameboidi, non contiene mai pigmento, ma soltanto granuli splendenti. Di regola soltanto quando s' avvia alla riproduzione, s'arrotonda.

La riproduzione dà origine a 5-12 gimnospore ovalari.

Alle volte notasi, accanto alle gimnospore, un residuo, che non ha pigliato parte alla riproduzione.

La riproduzione qui accennata è facilissima a verificarsi nel sangue periferico.

Questa Laverania talvolta, non sappiamo bene se prima o dopo d' essere diventata rotonda, assume forma lobosa, rassomigliando così, a tutta prima, ad una Emameba.

I Drepanidi, come si dimostra in altra parte del presente lavoro, nulla hanno che fare colle Laveranie in discorso.

Negli uccelli in Italia non riscontrammo mai le *Haemogregarinae* descritte dal Danilewsky.

E. Sistematica.

Diamo qui un prospetto sistematico delle forme parassitarie da noi studiate, aggiungendovi una breve diagnosi. Per le forme dell' uomo ci atteniamo specialmente alle classiche descrizioni del Golgi.

Parassiti malarici dell'uomo e forme ad essi affini negli animali.

I. Genere *Haemamoeba Gr. e Fel.*

Tende alla forma subdiscoidale, da o no pseudopodi, lobosi digitiformi, o filiformi.

II. Genere *Laverania Gr. e Fel.*

È di figura allungata, semilunare. Quando è ancora giovanissima, è però indistinguibile da un' Emameba.

Specie del genere Haemamoeba

I. *Gruppo.* Forme in cui i movimenti ameboidi sono facilmente riscontrabili, almeno quando esse sono giovani.

1°. *H. malariae Gr. e Fel.*

Sin. Amoeba malariae var. quartanae (Golgi).

Quando è piccola manda pseudopodi di solito lunghi e sottili; presto si pigmenta. Le correnti protoplasmatiche (indicate dai granuli di pigmento) sono torpide. A poco a poco l' Emameba ingrandisce, aumentando anche il pigmento, e perde la mobilità, presentandosi perciò costantemente lobosa dapprima e poi tondeggiante.

Essa produce di solito 9-12 gimnospore.

Invade quasi tutto il globulo rosso senza deformarne la parte periferica, che conserva il suo colore naturale.

2°. *H. vivax* (della terzana) *Gr.* e *Fel.*

Si distingue specialmente per i movimenti ameboidi più vivaci anche nelle forme ingrandite; le correnti protoplasmatiche sono pure più vivaci. I granuli di pigmento sono più fini. Il globulo rosso, che è invaso, di solito si rigonfia e scolorisce.

Produce l' *H. vivax* di regola 15-20 gimnospore.

3°. *H. praecox* (delle perniciose) *Gr. e Fel.*

Piccola Emameba con vivaci movimenti ameboidi; riproducesi molto precocemente, cioè quando una gran parte del globulo rosso non è ancora invasa. Prima di riprodursi presenta del pigmento e diventa rotonda. Forma da 7 ad 11 gimnospore.

4°. *H. immaculata* (delle perniciose) *Gr. e Fel.*

È simile alla precedente.

Passa alla riproduzione senza presentare pigmento. Non lascia alcun residuo, non pigliante parte alla riproduzione, mentre lo lasciano tutte le precedenti specie.

II°. *Gruppo.* Forme, i cui movimenti ameboidi non sono riscontrabili neppure quando sono giovani.

5°. *H. relicta Gr.* e *Fel.*

Abita nel *Passer hispaniolensis* (1), nell' *Alauda arvensis*, nella *Fringilla coelebs* etc.

Forma subtriangolare, subtondeggiante etc. Invade disolito un vertice del globulo rosso, mentre il nucleo di questo si sposta in generale verso l' altro vertice; si riproduce di regola, quando ha invaso più di metà del globulo rosso, talvolta prima. Può formare da 15 a 30 e più gimnospore.

Lascia un residuo pigmentato.

6°. *H. subpraecox Gr. e Fel.*

Abita nell' *Alauda arvensis*, nell'*Athene noctua*, nel *Passer hispaniolensis* etc.

Distinguesi dalla specie precedente, perchè riproducesi quando una gran parte del globulo rosso non è ancora stata invasa.

(1) A Catania è comunissimo, mentre manca il *Passer Italiae* ed è assai raro il *Passer montanus*. In questo nostro lavoro quando parliamo di passero, intendiamo il *P. hispaniolensis*.

Forma da 5 a 12 gimnospore. Lascia un residuo pigmentato.

Tranne il movimento ameboide, è dunque indistinguibile dall'*H. praecox* dell' uomo.

7°. *H. subimmaculata. Gr.* e *Fel.*

Abita nel *Cerchneis (Falco) tinnunculus.*

Tranne il movimento ameboide, è indistinguibile dall' *H. immaculata* dell' uomo.

Specie del genere Laverania.

8°. *L. malariae Gr. e Fel.*

Abita nell' uomo.

Quando è giovane è forse indistinguibile da una giovine emameba dell' uomo. Più tardi diventa allungata, semilunare, ad estremi piuttosto affilati; il pigmento presentasi raccolto per lo più tutto nella porzione di citoplasma adiacente al nucleo.

Scolora precocemente il globulo rosso.

9°. *L. Danilewsky Gr.* e *Fl.*

Abita in molti uccelli, appartenenti ai Columbidi, ai Passeracei e ai Rapaci (piccioni, passeri, barbagianni, civette etc.)

Quando è molto giovane, è indistinguibile da una giovane emameba degli uccelli. Presto diventa allungata, di figura semilunare, ad estremi piuttosto ingrossati; talvolta diventa nettamente annulare; il pigmento non trovasi quasi mai raccolto tutto nel citoplasma adiacente al nucleo.

Almeno di regola ingrandisce fino ad un certo punto, senza scolorire il globulo rosso.

10.° *L. ranarum Gr.* e *Fel.*

Abita nella *Rana esculenta.*

Neppur quando è molto giovane fa movimenti ameboidi.

Ha forma ovalare. Invece del pigmento presenta dei peculiari granuli splendenti.

A questa nostra classificazione ne venne contrapposta un' altra dal Kruse, dal Celli, e dal Sanfelice.

Questi autori comprendono nel nostro gruppo dei parassiti malarici anche i *Drepanidium* (*Haemogregarina*) ed aggruppano le specie sotto tre differenti generi :

1° *Haemogregarina (Drepanidium)* (i parassiti delle rane).

2° *Haemoproteus* (i parassiti degli uccelli).

3° *Plasmodium* (i parassiti dell'uomo.

Essi credono che vi siano tante specie di *Haemoproteus* quante sono le specie o varietà degli uccelli, in cui si trovano (*H. passeris, columbae* etc.). Invece ammettono (nelle rane) una sola specie di *Haemogregarina* (*H. ranarum*) e (nell'uomo) una sola specie di *Plasmodium.*

Però il Celli ed il Sanfelice distinguono, in ciascuna delle ammesse specie, tre varietà *a, b, c,* (cioè a ciclo rapido, accelerato e lento) colla sola eccezione di certi uccelli, nei quali si trova soltanto una, o due varietà.

Secondo il Celli ed il Sanfelice, nell' *Haemogregarina* non c' è riduzione dell' emoglobina, ma distruzione del glubulo rosso, e la fase libera nel plasma è ben organizzata e ricorda le Gregarine. Invece nell' *Haemoproteus* c' è conversione dell' emoglobina in melanina, e la fase libera nel plasma è deteriorata. Infine nel *Plasmodium* c' è ancora conversione dell' emoglobina in melanina, e la fase libera nel plasma è ancor più deteriorata, e c' è vivace movimento ameboide delle forme prima di riprodursi.

Ciò che qui vogliamo anzitutto discutere, si è la fase libera nel plasma.

Il concetto d' una fase libera nel plasma ha il suo punto di partenza nell' *Haemogregarina*: ma, come già si disse e si dimostrerà un po' più avanti, questa non ha che fare coi parassiti in discorso, cioè malarici, da cui è anche sistematicamente molto lontana. Perciò il concetto d' una fase libera non ha fondamento. E del resto che vuol mai dire una fase di vita libera? L'*Haemogregarina,* dicono il Celli e il Sanfelice, se esce dal globulo rosso della rana, continua a vivere, ma che significato ha questa vita libera senza fenomeni di riproduzione? Noi dichiariamo francamente che

non intendiamo bene il valore fisiologico, che, a quanto sembra, vogliono attribuire i suddetti autori, al fenomeno!

In ogni caso è molto azzardato il parlar di *fase deteriorata* degli *Haemoproteus* e dei *Plasmodium*, e, prima di pronunciarsi in proposito, occorrerebbe pure di ristudiare le *Haemogregarinae* degli uccelli descritte dal Danilewsky, che nè il Celli nè il Sanfelice hanno incontrato, come non le abbiamo rinvenute noi, e che forse mancano in Italia.

Singolare ci sembra poi che il Celli ed il Sanfelice, i quali tendono a metter molto assieme sotto il nome di varietà, distinguano le *Haemamoebae* e le *Laveraniae* (per loro sono tutti *Haemoproteus*) degli uccelli in tante specie quante sono le varietà e le specie degli uccelli, in cui s' incontrano. In ciò seguono il Kruse, ma essi lo seguono credendo che i parassiti malarici si possano innestare da uccello ad uccello della medesima varietà, o specie, e non da uccello ad uccello di differente varietà, o specie. Ma noi dimostreremo che la prima di queste due credenze è inattendibile, e quindi non si può dar valore alla seconda e servirsene coi nostri A. come di un criterio, onde distinguere le differenti specie di parassiti malarici degli uccelli. Noi sappiamo che esistono delle piccolissime differenze tra i parassiti malarici dei diversi uccelli, ma riteniamo che si tratti tutt' al più di semplici varietà.

Resta da discutere un ultimo punto.

Il Celli ed il Sanfelice pretendono che la nostra *Laverania Danilewsky* nulla abbia che fare colla *L. malariae* e che sia piuttosto paragonabile alle Emamebe della terzana e della quartana.

Abbiamo già più sopra fatto spiccare i molti punti di contatto tra queste due Laveranie, e ci pare che non occorra di ulteriormente insistervi se non per illustrare la natura di certi corpi che i citati Autori paragonano alle semilune dell' uomo.

Essi credono non improbabile che le semilune dell' uomo siano forme sterili, e le fanno derivare dall' *H. praecox*, ossia dalle varietà a decorso rapido, e proseguono così: " Anche nella Civetta con sole forme a sviluppo rapido si interpongono forme pigmen-

tate, *allungate, od ovoidali, o rotonde,* che evidentemente ricordano le semilune (Laveraniae) della malaria, nè sporulazione, nè altro modo di riproduzione mostrano mai. Invece le forme allungate a sviluppo lento, cioè le Laveranie Danilewsky, hanno un ciclo di sviluppo proprio e completo, che comincia colle piccole forme rotonde ed a otto in cifra, e termina colle forme grandi che hanno invaso buona parte del globulo rosso. „ Le suddette forme, evidentemente ricordanti le semilune, aggiungono gli A., hanno una speciale fisionomia, per cui, anche quando sono allungate, si distinguono benissimo da quelle a sviluppo lento, e, cioè, per il protoplasma omogeneamente pallido, per la poca rifrangenza, per aver il pigmento nero e raccolto in un blocchetto unico per lo più centrale, rotondo e accompagnato da qualche granulino nero ed irregolarmente sparso, ed infine per non aver mai nè prolungamenti protoplasmatici nè dentellature. Invece riesce assai difficile distinguerle da quelle del ciclo accelerato, continuano i medesimi Autori, e c'è soltanto che queste possono esser più grandi ed hanno più granuli sparsi ed anche più grossi; però anche questi caratteri talora non bastano nelle allodole per distinguere l'un parassita dall'altro.

Noi abbiamo trovate forme più, o meno evidentemente paragonabili a quelle in discorso, e vogliamo qui appunto ragionarne.

In certe Silvie, nell' *Emberiza projer* ed in parecchi altri uccelli abbiamo trovato un' infezione, che restava assai limitata per tutto il tempo in cui si osservava, cioè talvolta anche per mesi e mesi. In questi casi riscontravamo delle Laveranie (semilune) sempre corte (ricordanti, cioè le forme allungate, paragonabili, secondo gli A., alle semilune dell' uomo) e delle Emamebe sempre piccole. Le une e le altre erano molte rare. Nè le une nè le altre presentavansi mai in segmentazione.

In questi casi l' infezione ci parve assai limitata, perchè i parassiti erano arrestati nello sviluppo per ragioni non facilmente dimostrabili, ma però facili a supporsi, appoggiandosi ad argomenti d'analogia.

Eccezionalmente, in qualcuno dei casi or detti dopo qualche tem-

po vedemmo comparire rarissime Laveranie grandi, oppure rarissime Emamebe subprecoci in via di riproduzione.

In una civetta con forme allungate molto simili, se non uguali a quelle paragonate dagli A. alle Laveranie dell' uomo e di più con numerose *H. subpraecox*, dopo un certo tempo vedemmo scomparire queste ultime, e restar le prime, che diventarono Laveranie grandi, e così ad un' infezione prevalentemente data dall' *H. subpraecox* succedette un' infezione leggera di Laveranie.

Ma in altre civette si verifica per mesi e mesi soltanto il reperto esattamente descritto dal Celli e dal Sanfelice.

Le forme (forme grosse, ovoidali, o rotonde, od allungate) paragonate da questi A. alle Laveranie dell' uomo or sono discretamente abbondanti, or diminuiscono, or scompaiono per ricomparire di lì a qualche giorno etc., mentre le *H. subpraecox* sono pure più o meno numerose, sempre però assai più numerose delle forme or dette, e si presentano di frequente in riproduzione.

Allora si possono fare le seguenti osservazioni:

1. Forme grosse, ovoidali, o rotonde, od allungate (queste differenze sono in rapporto colla posizione che le forme occupano nel globulo rosso e perciò anche con quella del nucleo del globulo stesso) possono risultare dalla fusione di due, o più *H. subpraecox*. Questa fusione come già si disse, rappresenta un processo anormale nella storia dello sviluppo dei parassiti malarici: accade quando due Emamebe vengono per caso a contatto. Ciò che facilmente ha luogo nelle civette, di cui molti globuli rossi talvolta contengono ciascuno da 8 a 10 *H. subpraecox*. Non è affatto inverosimile che la fusione sia susseguita da degenerazione degli individui fusi assieme: da ciò le forme grosse ovoidali, o rotonde, od allungate, in discorso.

2. Non c' è alcun serio motivo per ritenere necessariamente sterili le forme grosse ovoidali, o rotonde, od allungate. Tra le stesse figure del Celli e del Sanfelice si trova una forma di segmentazione (fig. 33 Tav. III), che potrebbe benissimo riferirsi alle forme in discorso rappresentate dalle figure 35, 36 e 37 (supponendo soltanto

che, com'è troppo naturale, prima di riprodursi sian diventate tondeggianti), ovvero a quella (già tondeggiante) rappresentata dalla figura 38.

3. Le forme grosse ovoidali, o rotonde, od allungate potrebbero reppresentare un' altra specie di parassiti malarici, ed il non aver potuto precisarne il modo di riproduzione, ha ben poca importanza, perchè gli A. stessi non poterono precisar neppure come si riproduce la *Laverania Danilewsky*.

Le forme in questione potrebbero inoltre spettare all'*H. relicta* di cui la succitata fig. 33 rappresenterebbe la riproduzione.

4. Le forme grosse ovoidali, o rotonde, od allungate potrebbero esser semplicemente Emamebe idropiche e morenti. Con ciò stanno forse in rapporto le circostanze che alle volte le Emamebe subprecoci benchè numerosissime, per molti giorni non compaiono mai in riproduzione, e che altre volte apparentemente scompaiono del tutto (ma di lì a qualche tempo tornano a ricomparire).

Ammettendo che si tratti di forme idropiche e morenti, non ci avviciniamo punto al concetto sostenuto dal Celli e del Sanfelice. Ed infatti nessuno vorrà giudicar idropiche e morenti le Laveranie adulte dell' uomo che hanno una forma tanto caratteristica, e perciò debbonsi ritenere di certo o forme deviate nello sviluppo e quindi diventate sterili (sviluppo paranomale), ovvero forme speciali indipendenti dalle Emamebe.

Alle forme della civetta supposte idropiche e morenti si potranno invece paragonare con molta verosomiglianza le forme di degenerazione riscontrate in casi eccezionali dagli A. nelle Emamebe della terzana e della quartana, e nelle stesse Laveranie adulte della malaria.

5. Le semilune dell' uomo (*Laverania malariae* adulte) diventano spesso l' unico reperto indicante l' infezione malarica: ciò non succede mai per le forme in quistione.

Concludendo, non si vede alcun motivo, che giustifichi il confronto delle forme grosse, allungate, od ovoidali, o rotonde, della civetta colle semilune dell' uomo.

F. Fenomeni di degenerazione, o parassiti?

Dopo quanto è stato qui sopra riferito, la risposta a questa domanda, già tanto discussa da molti Autori, non può esser dubbia. *Le forme sopradescritte sono certamente parassiti.*

La prova indiscutibile, a nostro parere, è quella fornita dalla presenza del nucleo. Il globulo rosso dell' uomo non ha nucleo, od almeno ne ha soltanto traccia: i parassiti del globulo rosso dell' uomo hanno un nucleo vescicolare, che piglia la parte solita alla riproduzione. I parassiti del globulo rosso dell' uccello hanno pure un nucleo simile; e, perchè il globulo rosso dell' uccello conserva il proprio nucleo, noi troviamo accanto l' uno all' altro in un globulo rosso, il nucleo vescicolare del parassita ed il nucleo differente, a tutti ben noto, del globulo rosso.

Prima che si conoscesse bene questo nucleo dei parassiti malarici, noi in tutta buona fede, e nessuno vorrà negarcela, pensavamo a fenomeni di degenerazione, molto più che nessuno poteva dimostrare, come abbiamo fatto noi, servendoci specialmente del nucleo, l' identità di struttura della gimnospora, derivata dalla riproduzione, colla Emameba giovanissima, riscontrantesi nel globulo rosso.

Ecco precisamente perchè noi pensavamo a fenomeni di degenerazione. Una cellula può modificarsi e complicarsi enormemente, si ricordi l' esempio della cellula urticante, si tenga presente un infusorio etc. Chi perciò potrebbe con tutta sicurezza *a priori* negare che il globulo rosso sia capace di subir tante trasformazioni da riprodurre tutta la serie delle forme descritte come parassiti?

Supponiamo che la malaria fosse prodotta da un Batterio piccolissimo, o residente nel globulo rosso, oppure fuori di esso, ma secernente una sostanza, che avesse una peculiare azione sui globuli rossi. Supponiamo inoltre che questo Batterio presentasse uno sviluppo ciclico (1) corrispondente, per es. agli accessi della quartana.

(1) Lo *Spirochaete Obermeyeri* presenta uno sviluppo ciclico.

Le trasformazioni prodotte nei globuli rossi dal Batterio, o dalla sua secrezione, si verificherebbero col ciclo scoperto dal Golgi.

Perciò, se è vero che il ciclo scoperto dal Golgi appoggiava sempre più l'ipotesi parassitaria, non è meno vero che non escludeva di necessità l'ipotesi di una degenerazione.

Nessuno può mettere in dubbio che la bellezza, diciamo così, delle forme descritte dal Golgi, istintivamente faceva pensare ad esseri vivi, ad esseri parassiti, ma la dimostrazione rigorosa, incontrovertibile mancava ancora, a nostro umile parere.

Si deve qui soggiungere che l'ipotesi della degenerazione era confortata dalla circostanza che gli Autori davano grande importanza ai *corpi flagellati della malaria,* credendo che fossero la più sincera espressione di vita delle forme in quistione; essi infatti si locomovono, come molti protozoi.

Ma, obbiettavamo noi, anche i globuli rossi possono così locomoversi, dopo d'essersi pur forniti di flagelli! Sarà più lenta la locomozione, saranno i flagelli del color del globulo rosso, avranno maggior numero di nodosità, ma tutto ciò non infirma punto il confronto!

V'ha di più: il globulo rosso dell'uomo talvolta si spezzetta, e lo spezzettamento può verificarsi appunto secondo quelle direzioni, in cui i parassiti malarici si dividono per formar le gimnospore.

Non confortava forse anche questo fatto l'ipotesi della degenerazione?

Il Golgi e molti altri Autori avevano ragione di asserire che i fenomeni suddetti, presentati dai globuli rossi (emissione di flagelli, spezzettamento) eran facilmente distinguibili da quelli specifici della malaria.

Ma nessuno poteva asserire che si trattasse di fenomeni d'indole totalmente differente.

Insomma noi crediamo che occorreva dimostrare con tutto il rigore che le forme supposte parassiti fossero veramente parassiti, e questa dimostrazione fu data dal nucleo, e siamo contenti che il Mannaberg abbia ben inteso la nostra conclusione.

G. Appunti storici.

Al Laveran spetta il merito d' avere per primo ammesso che le modificazioni dei globuli rossi nella malaria indicavano un parassita, e non già una degenerazione. Egli però non ha forniti seri argomenti per sostener la sua tesi. Argomenti che rendevano verosimile la tesi del Laveran furono forniti prima dal Marchiafava e dal Celli (movimenti ameboidi dei parassiti), poi dal Golgi (cicli evolutivi dei parassiti malarici) e poi, dietro ricerche proposte da uno di noi (Grassi) dal Celli e dal Guarneri, che resero quasi certa l' esistenza d'un nucleo nei parassiti malarici. I cicli evolutivi scoperti dal Golgi non bastavano a dare un giudizio *assoluto.* Perciò uno di noi (Grassi) al Congresso di Pavia del 1888, sapendo che fin allora il Celli ed il Marchiafava non avevan potuto trovar il nucleo nei parassiti malarici, e non essendo egli stesso riuscito nei pochi tentativi, che aveva avuto occasione di fare, pronunciava queste testuali parole: " *Per ora mi limito a conchiudere che mancano le prove che il parassita malarico sia un protozoo.* „ Queste parole, che furono oggetto di polemica, ammettevano la possibilità che il parassita malarico non appartenesse ai protozoi, ma non la negavano: in ogni caso non escludevano affatto che si trattasse di un essere vivo, d' altra classe.

La scoperta del nucleo, che, a nostro parere, come già si è detto e ripetuto, costituisce un fatto di fondamentale importanza, ha la seguente storia.

Il Golgi nel 1889 (1) scrive: " Nell' interno dei globetti risultanti dalla segmentazione dei parassiti malarici della quartana, si scorge un corpicciuolo splendente a fresco, più spiccatamente colorabile colle aniline, visibile specialmente nel momento in cui si compie la segmentazione, che potrebbe esser interpretato quale un nucleo. Tale corpicciuolo non si vede nei globetti della terzana, per altro è verosimile che siffatta differenza sia esclusivamente da rife-

(1) *Archivio per le Scienze Mediche* Vol. XIII N. 7.

rirsi al diverso diametro.„—Il corpicciuolo scoperto dal Golgi nelle gimnospore è certamente il nostro nodetto nucleoliforme.

Il Celli ed il Guarneri nello stesso anno pubblicano le loro ricerche in proposito. (2) Essi colorano i parassiti malarici col *bleu di metilene* sciolto nello siero, ed ottengono i seguenti risultati.

I parassiti malarici presentano un citoplasma intensamente colorito, un entoplasma molto debolmente colorito (è scolorito affatto nelle belle figure che accompagnano il loro testo), ed un corpo a limiti netti, avente particolare struttura, perciò presentante, o una colorazione pallida, o su questa uno o due corpicciuoli più intensamente coloriti (sono nelle figure coloriti intensamente, come l'ectoplasma), oppure la parte più colorita disposta come a reticolo.

Alcuni di questi corpi si vedono altresì prima che si siano fatti immobili i plasmodi, dei quali possono seguire i movimenti, presentare, cioè, un certo grado di ameboidità. Questo carattere, ed insieme il modo di colorazione, e la sede, ove sono constantemente, cioè in mezzo all' entoplasma, fanno credere (sono parole degli A.) questi corpi, veri e propri nuclei, quali si trovano, alle identiche condizioni, in molti Missomiceti. “ Nei plasmodi senza pigmento spiccano *talora* punti più colorati, che potrebbero essere il principio del differenziamento del nucleo. „ “ Ciò si può notare anche nelle spore. „ Le precedenti particolarità di struttura non si osservano più quando i plasmodi passano alla fase riproduttiva. Collo stesso mezzo di colorazione, i suddetti A. hanno veduto che nelle forme seminulari *spesso* colorasi un corpicciuolo rotondo, verso il mezzo e vicino alla massa di pigmento (un tal corpicciuolo, secondo gli A., nei Coccidi è considerato come nucleo). Nelle figure il corpicciuolo in discorso è rappresentato colorito intensamente come una parte del citoplasma.

D' altra parte è d' uopo notare che gli A. non hanno ottenuto alcun risultamento colle solite sostanze, che si adoperano per colorire i nuclei (carminio, ematossilina).

(1) Annali Min. Agric. l. c.

Come si rileva da queste imparziali citazioni, il Celli e il Guarneri non hanno punto distinta la membrana del nucleo. Hanno dichiarato entoplasma il succo nucleare colla rispettiva membrana. Hanno descritto, come nucleo, il corpo nucleo forme. Il loro nucleo non si coloriva più intensamente del citoplasma, eccetto nei giovani plasmodi e nelle spore, dove però essi non lo distinguevano bene e spesso non lo trovavano, come risulta dal testo e dalle figure. Al momento più importante lo perdevano di vista, e perciò nulla osservarono che indicasse la parte presa da questo nucleo nella riproduzione.

Crediamo dunque autorizzata la conclusione da noi già fatta altra volta: che, cioè, specialmente le figure del Celli e del Guarneri lasciavano intravvedere l' esistenza di un nucleo, ma non lo dimostravano con quella sicurezza, che richedevasi per poter riconoscere le forme malariche come parassiti, invece che prodotti di alterazioni dei globuli rossi.

Che le semilune (Laveranie adulte) non avessero una membrana propria, e che la membrana che le involge, spettasse al globulo rosso è stato intravveduto dall' Antolisei (1). Noi l' abbiamo confermato (2) e dopo di noi lo confermarono anche il Celli e il Marchiafava (3), modificando così la loro primitiva opinione.

La struttura delle gimnospore è stata precisata da noi per la prima volta. Il Mannaberg ha confermato intieramente la nostra descrizione. Che le spore (gimnospore secondo la nostra nomenclatura) avessero una membrana propria, lo asserì forse soltanto l'Antolisei e noi ci siamo per i primi opposti a questa sua asserzione.

Il Mannaberg ha essenzialmente confermato ciò che noi abbiamo trovato riguardo alla struttura delle Emamebe. Anch' egli vi ha distinto un nucleo vescicolare, la peculiare disposizione del citoplasma, la separazione di questo in due strati ad un dato periodo di sviluppo etc. Anch' egli, come noi, ammètte molto verosimile

(1) Riforma medica. 1889.

(2) Nota preliminare del dicembre 1889 (Catania).

(3) Atti dell' Accademia medica di Roma: anno XVI. vol. V. S. II

che le Emamebe si riproducano per divisione diretta. Sulla modalità della riproduzione il Mannaberg (1) differisce alquanto da noi, perchè il corpicciuolo nucleoliforme, ad un certo momento, sparirebbe: lo che noi invece interpretiamo come processo anormale. In ogni modo si tratta di particolari, che per l' argomento malarico in sè stesso, non hanno molto valore.

Quanto ai parassiti malarici degli uccelli, in complesso la scoperta si deve al Danilewsky (2), il quale però seppe determinare bene soltanto le Laveranie, con cui confuse le altre forme, e non vide alcuna figura di riproduzione (segmentazione). Noi per i primi *abbiamo pubblicato* che negli uccelli si trovano due Emamebe, abbiamo asserito che si riproducono come le Emamebe dell'uomo, e perciò abbiamo distinto negli uccelli tre forme (*H. subpraecox, H. relicta, L. Danilewsky),* che poi vennero confermate, descritte con qualche maggior particolare e figurate dal Celli e dal Sanfelice, sotto i nomi di *Haemoproteus varietà a, b, c* (a decorso rapido, accelerato, lento).

Recentemente uno di noi (Grassi) ha scoperto nel falco una nuova specie di Emameba (*H. subimmaculata*).

Il Celli dopo d'aver fissato che i corpi flagellati derivano dalle semilune, avendo veduto talvolta diventar flagellati i corpi (Emamebe) della terzana e della quartana, si domandò se questi corpi flagellati della terzana esprimessero un fenomeno di degenerazione. Niente di simile però egli suppose per i corpi flagellati derivati dalle semilune (Laveranie). Noi per i primi abbiamo dimostrato che i corpi flagellati si ottengono in qualunque caso di semilune (Laveranie) e che non esistono nel sangue circolante dell'uomo e che si debbono giudicare forme agonizzanti.

Recentemente il Danilewsky ha pubblicato come nuovi (3) molti dei fatti già da noi preliminarmente notificati sui parassiti malarici degli uccelli.

---

(1) *Centralblatt f. klin. Med. 1891 N. 27.*
(2) *La parassitologie comparée du sang. II.* Kharkoff. 1889.
(3) *Annales de Pasteur*, 1 ottobre 1890.

Di molti altri lavori, di cui la scienza ben poco ha profittato, non vogliamo qui entrare a discutere. Essi appartengono quasi tutti alla letteratura inglese, francese, tedesca e russa. Alle volte sono di semplice conferma senza le debite citazioni, alle volte segnano a dirittura un regresso. Che dire infatti di quelli che discutono se le semilune sono dentro o fuori del globulo rosso ? Che dire di quelli che mettono in dubbio i cicli evolutivi scoperti dal Golgi etc. ? E di quelli che distinguono le forme parassitarie della malaria acuta dalle forme della malaria cronica ?

IV. — Esistenza di varie specie di parassiti malarici.

Nessun punto della questione malarica è più confuso e più dibattuto di quello, che ora entriamo a discutere. La ragione principale della confusione sta nella circostanza, che si occuparono dell' argomento Clinici, Igienisti, Patologi e Fisiologi, i quali per l' indole dei loro studi non avevano un chiaro concetto nè della specie, nè della varietà, nè del polimorfismo. Se un Botanico, od un Zoologo fosse entrato di mezzo subito dopo le classiche e fondamentali osservazioni del Golgi (che cioè si possono distinguere parecchie varietà di parassiti malarici), forse a quest' ora regnerebbe un accordo, là dove invece le opinioni sono tuttavia disparatissime.

Dal punto di vista storico devonsi rilevare i seguenti fatti:

I. Spetta, come già si disse e si ripete, al Golgi d' aver stabilito per primo le varietà dei parassiti malarici dell' uomo ; egli ne ebbe sottocchio tre, e tre ne descrisse perfettamente (*H. malariae, H. vivax, Laverania malariae*).

Ma il Golgi dapprima non disse affatto che cosa intendesse per varietà : se, cioè, una varietà potesse, o no, trasformarsi in un' altra.

Più tardi non si pronunciò più chiaramente. ma ammise però la possibilità della trasformazione d' una varietà in un' altra (*H. vivax*, o *malariae* in *Laverania malariae*). Recentemente parla di

varietà (*Variété*) ed altrove di sottospecie (*Abarten*) d' una sola e medesima specie parassitaria.

Il Golgi quindi francamente non si pronuncia; inclina però nettamente verso l' opinione che il parassita malarico dell' uomo sia unico e polimorfo.

Spetta all'Antolisei ed ai suoi collaboratori l'Angelini e il Gualdi d' aver tentato la soluzione del problema cogli esperimenti (inoculazione da uomo a uomo). Da principio però essi non usarono le dovute cautele, ed ebbero risultamenti inconciliabili colla esistenza di varietà di parassiti malarici; i loro ultimi esperimenti furono invece condotti con rigore scientifico e diedero risultamento tanto positivo che i loro stessi Autori mutarono quell' interpretazione che avevano dato ai primi, e divennero sostenitori della esistenza di *parecchie varietà a sè di parassiti malarici.* Ma sulla quistione fondamentale se una varietà possa, o no trasformarsi nell' altra, non si pronunziarono chiaramente.

Tre varietà di parassiti malarici vennero ammesse anche dal Canalis, dal Celli, e dal Marchiafava etc. Mentre il Canalis lascia il punto essenziale impregiudicato, il Celli, il Marchiafava ed il Sanfelice etc. si pronunciarono più esattamente. Tra le due ipotesi se cioè , i parassiti malarici dell' uomo siano parecchi , oppure uno solo polimorfo, essi accettano la seconda anche nei loro più recenti lavori.

Il Danilewsky un tempo sosteneva un' ipotesi da noi per i primi combattuta: che cioè negli uccelli esistessero parassiti malarici identici a quelli dell' uomo (dei quali egli però non aveva , come non ha, un' idea esatta). Recentemente inclina ancora alla stessa opinione. In complesso il Danilewsky fonde assieme in un' unica specie tutti i parassiti dei globuli rossi degli uccelli e delle rane (eccetto i Trypanosoma ed i Batteri) ed in fine anche quelli malarici dell' uomo. (1)

---

(1) È strana oltremodo l' idea della specie che possiede il Danilewsky. Secondo quest' A., i *Trypanosoma* dei mammiferi, rassomigliando a giovani *Trypanosoma* delle rane, debbono essere *Trypanosoma* della stessa specie di quelli delle rane, ma arrestati nello sviluppo!

Il Kruse distingue dai parassiti malarici dell' uomo (*Plasmodium)* i parassiti dell' uccello *(Haemoproteus)* e tanto questi quanto quelli , da certi parassiti delle rane *(Haemogregarina* s. *Drepanidium).* (Si ricordi che per il Kruse come per il Danilewsky, anche i Drepanidi delle rane sono affini ai parassiti malarici dell' uomo e degli uccelli).

Il Celli ed il Sanfelice accolgono la classificazione del Kruse, però oltre alle specie distinguono delle varietà *a*, *b* e *c*, le quali a loro credere si possono trasformare l' una nell' altra.

Noi abbiamo sostenuto con argomenti propri fin dal dicembre 1889, ossia dopo i lavori del Golgi e dopo alcuni sperimenti dell'Antolisei, che per lo meno esistono due specie di parassiti malarici, che riferimmo a due differenti generi (*Haemamòeba* e *Laverania*).

Non avendo noi allora avuto per anco occasione di far sufficienti ricerche comparative tra i parassiti della quartana e quelli della terzana, non potevamo giudicare se fossero semplici varietà, ovvero specie a sè.

Che lasciammo perciò la questione aperta, e non meritiamo quindi la critica fattaci dal D.r Monti, risulta evidente dalla parola *per lo meno*, che si legge nella conclusione della nostra Nota.

Successivamente noi determinammo per i primi che i parassiti malarici degli uccelli non sono identificabili senz' altro a quelli dell' uomo, opinione adottata in gran parte poi anche dal Kruse, dal Celli e dal Sanfelice.

Di più in seguito ad una serie di ricerche proprie, fino agli ultimi tempi restate però imperfette, perchè ci mancavano nell' uomo due forme, fondammo il sistema, già sopra esposto, che ora dobbiamo giustificare coi fatti alla mano.

I. *Argomento: Questione generale.*

Al Celli sembra che ritener polimorfo il parassita malarico sia un' ipotesi , con la quale armonizza quel che noi sappiamo della morfologia dei microrganismi e la teoria darwiniana. Noi invece siamo d' un avviso molto differente, e crediamo che questo argomento d' analogia non abbia alcun valore.

Premettiamo che senza entrare in una discussione chiusa da molto tempo, noi, colla maggior parte degli autori, diamo al termine specie, un valore convenzionale, relativo.

E distinguendo varie specie di parassiti malarici, intendiamo asserire che una forma, specificamente distinta, non nasce da un' altra, che sia da essa pure specificamente distinta, nè l' una si trasforma nell' altra. Ciò si intende per l'epoca presente, senza entrare in discussioni ipotetiche sull' origine filogenetica di queste specie, o sulla loro destinazione futura.

Orbene, dallo studio degli esseri inferiori, a cui certamente spettano i parassiti malarici, sono risultati tre casi principali:

I. Vi sono esseri per ora morfologicamente indistinguibili, eppur specificamente distinti e quindi non trasformabili l' uno nell' altro.

Per distinguerli occorre osservar molti individui aggregati, conoscer le loro proprietà biologiche etc.—La batteriologia informi.

II. Vi sono specie, la cui forma ha ben poco valore specifico, e perciò distinguonsi in base alle proprietà biologiche—La storia dei Blastomiceti informi.

III. Vi sono forme, che a tutta prima si riferirebbero non appena a specie, ma anche a generi, o famiglie differenti, eppure appartengono ad un' unica specie polimorfa.—Lo studio dei Funghi informi.

Siccome nessuno di questi tre casi contradice la teoria darwiniana, così non possiamo pretendere che il riferire i parassiti malarici all' uno piuttosto che all' altro, armonizzi meglio colla teoria darwiniana.

Ed *a priori*, lasciando in disparte il darwinismo, non c' è alcun motivo per ascrivere i parassiti malarici ad uno, invece che all' altro dei tre casi stessi.

Quindi è che nessun argomento d' analogia può valere, e che, nel nostro caso speciale della malaria, dobbiamo tener presenti le seguenti considerazioni.

In primo luogo il monomorfismo in natura è la regola, il polimorfismo l' eccezione.

In secondo luogo, chi vuol ammettere un polimorfismo, deve rigorosamente provarlo.

E finalmente, di regola il polimorfismo è legato a differenti condizioni di vita, ed una forma si manifesta in un ambiente, l'altra in un altro, o quando il primo muta.

Or nello studio della malaria, ci affrettiamo fin d'ora a dichiararlo, le due ultime considerazioni non furon tenute affatto presenti dai sostenitori del polimorfismo.

A chi studia i parassiti malarici, niente occorre che faccia pensare al polimorfismo.

Ogni forma ha un proprio ciclo, nasce, cresce, si moltiplica: i caratteri differenziali tra specie e specie, non sono meno notevoli di quelli tra molte specie di amebe, e più notevoli di quelli tra varie specie di Batteri. Vero è che in certi casi si resta dubbiosi se una forma debba riferirsi ad una specie piuttosto che ad una altra (per es. se all' *H. subpraecox*, od all' *H. relicta*) ma ciò non deve recar maraviglia, dopo quanto sappiamo di molti Batteri, Blastomiceti, Amebe etc.

Che le singole specie del gen. *Haemamoeba* siano variabili alquanto, non ci deve neppure maravigliare, ora che abbiamo determinato che numerose sono le specie di questo genere. È pur noto ai zoologi ed ai botanici che le specie d'un genere, quando sono numerose, sono per lo più ricche di varietà!

II. Argomento. Studi d' uomini malarici.—Come per molti altri parassiti, così anche per quelli, di cui ci occupiamo, si hanno casi, in cui se ne trova uno solo, e casi in cui se ne trovano due, o più di due. Questi ultimi, in cui, cioè, se ne trovano due, o più di due esprimono una combinazione oltremodo facile ad intendersi, quando si riflette che i parassiti malarici appartengono a specie molto affini e, secondo ogni verosimiglianza, aventi il medesimo veicolo d' infezione, non che conviventi in vita libera.

Per citar degli esempi, casi simili verificansi per le Anguillule e gli Anchilostomi, che assai spesso trovansi associati, per le Ame-

be , le Trichomonadi ed i Megastomi pur di frequente conviventi in un medesimo uomo, per molte specie di Batteri etc.

In ogni modo noi riteniamo più difficile spiegare come certi individui abbiano un solo parassita malarico, di quel che come altri ne offrano parecchi.

Altro fatto da tener presente si è il seguente. Un individuo , che ha una forma malarica, può successivamente infettarsi d' una altra , e ciò provano le nostre storie cliniche , e sperimentalmente fu dimostrato dal Prof. Di-Mattei injettando ad un individuo affetto di *Laverania,* l' *H. malariae* etc.

Chi vuol formarsi un concetto del polimorfismo, o meno, dei parassiti in discorso deve aver sott' occhi le suddette circostanze, per non esser trascinato a giudicare casi di polimorfismo, i casi d'infezione molteplice.

Perciò noi abbiamo appunto preferito di studiare uomini , in cui l' infezione malarica era primitiva, e tra questi abbiamo prescelti quelli che ci si presentavano all' esame ad infezione appena cominciata, e non si esponevano più ad una nuova infezione. L'ambiente di Catania si presta benissimo per questo genere di ricerche. La città di Catania è in grandissima parte (compreso l' Ospedale Vittorio Emanuele , nel quale venne fatta la maggior parte delle nostre ricerche) immune da malaria : tutti gli anni vi sono molti individui, che, spinti dalla necessità, partono da questo ambiente sano e vanno per la prima volta a lavorare nei luoghi malarici vicini (Arena, Piana, etc). Così s' infettano per la prima volta. Tornano subito a Catania per curarsi , sottraendosi così anche al pericolo di una nuova infezione. V' ha di più : questi individui affetti di malaria per la prima volta , più di quelli già stati altra volta invasi, restano preoccupati dal loro male e perciò di solito si presentano prontamente al medico senza aver fatto alcun tentativo di cura.

Oltracciò nei dintorni di Catania la malaria non è quasi mai molto intensa, ed i casi d'infezione semplice sono certamente meno rari assai di quel che siano per es. a Roma. Inoltre i casi di

perniciosa sono quasi tutti gli anni piuttosto scarsi, lo che spesso permette di meglio distinguere le forme, che producono la perniciosa, dalle altre. Infine durante i mesi invernali e primaverili non sono rari i casi d' infezione nuova in individui, che vanno per la prima volta a lavorare in luoghi malarici. Forse perchè allora la malaria è assai poco intensa, questi casi sono per lo più semplici.

Noi abbiamo messo a profitto per due anni di seguito tutta questa serie di circostanze favorevoli.

Ne riassumiamo qui i risultamenti:

1. Nella maggior parte dei nostri casi eravi un solo parassita, e questo parassita si mantenne uguale dal principio alla fine.

Clinicamente questi casi, se erano di terzana, restavano di terzana; se di quartana, di quartana; se di quotidiane propriamente dette, o subcontinue etc., di quotidiane p. d., o subcontinue etc. Soltanto si verificarono dei casi di terzana doppia, che diventarono semplici o viceversa; dei casi di quartana doppia, o tripla, che diventarono semplici, o viceversa; dei casi di quotidiana che diventarono di subcontinua etc. Ma queste trasformazioni non ci fecero meraviglia, perchè, com' è noto, la specie parassitaria non muta.

Qualche volta si verificarono delle pause, per cui per es. la terzana o la quartana scomparvero per settimane, o per mesi, e poi si riprodussero. Le quotidiane propriamente dette, sospendendosi in giorni alterni, diedero talvolta luogo a false terzane. Le quotidiane e le subcontinue presentando intermittenze più o meno regolari (di circa otto-dieci giorni) dettero luogo alle febbri a lunghi intervalli del Golgi. Ma tutti questi cambiamenti di forma clinica non furono mai accompagnati da trasformazioni del parassita.

Nessuno dei casi da noi determinati con prolungati esami per infezione semplice, cioè prodotta da una forma, si mostrò in seguito composto, cioè prodotto da più di una forma.

2. I casi misti furono relativamente poco numerosi. In parecchi di questi casi si trattava d' individui, in cui per un certo tempo vedevasi quasi esclusivamente una forma e per un certo altro tempo un' altra.

Il passaggio dal predominio di una forma al predominio di un' altra avveniva in un intervallo di otto-dieci giorni durante il quale il reperto era misto. In due individui si ebbe la trasformazione di casi di Laveranie in casi di Emamebe della terzana e viceversa, in modo simile a quello ch'è stato descritto già dal Golgi, dal Celli e dal Marchiafava.

Uno dei due casi fu studiato quasi completamente, in parte da noi ed in parte dal D.r Calandruccio, e presentò la seguente storia.

L' individuo si ammalò in principio di Novembre colla terzana, che fu vinta dalla chinina. Dopo pochi giorni di apiressia, si sviluppò la quotidiana propriamente detta da Laverania; questa quotidiana persistette ad onta dell' uso della chinina, presentando però delle intermittenze perfino di circa dieci-dodici giorni. In Febbraio cessò e le si sostituì dopo pochi giorni la terzana, che cedette subito alla chinina. Al principio di Marzo riprese la quotidiana, da Laveranie, che si mostrò ribelle alla chinina (1). Dopo circa due mesi tornò a sostituirsi la terzana; fu troncata colla chinina dopo pochi giorni; succedettero circa otto giorni di apiressia,dopo i quali tornò a verificarsi la sopradetta quotidiana. Essa durò circa un mese e poi si spense spontaneamente.

Sono passati molti mesi, e l' individuo non ebbe più alcun attacco di febbre malarica.

Notevole si è che in questo caso si trovava sempre qualche rarissima *H. vivax*, mai però giunta a completo sviluppo, quando predominavano moltissimo le Laveranie (si aveva allora la febbre quotidiana), e qualche rarissima Laverania, quando predominavano moltissimo le *H. vivax* (si aveva allora la febbre terzana).

Altri casi misti sono stati da noi osservati l'estate scorsa, in cui avemmo per la prima volta sei casi di *H. praecox* (perniciosa) ; in cinque di essi alla perniciosa succedette la quotidiana propriamente detta da Laveranie. In principio l'infezione pareva di

(1) L' ammalato dopo una iniezione di sublimato si rifiutò a continuare questa cura.

sole *H. praecox*, più tardi comparvero anche le Laveranie. Nel sesto caso (proveniente da Fiumefreddo) però la perniciosa guarì senza dar luogo alle semilune (Calandruccio).

Siffatti casi di perniciosa sono stati per noi molto importanti, perchè corrispondevano al gruppo di quelli tanto frequenti a Roma e che furono oggetto di molte ricerche da parte dei nostri colleghi di Roma e sopratutto del Marchiafava, del Celli, del Bignami, del Bastianelli etc.

Premettiamo che il Celli, il Marchiafava etc. hanno riconosciuto che deve esser enormemente difficile d'orientarsi in proposito, tanto è vero che essi li giudicarono molto differentemente ogni anno, in cui se ne occuparono. Consideriamo appena i loro ultimi lavori.

Nel 1889 il Celli ed il Guarneri paragonarono con tutta franchezza le semilune ad una fase di riposo del parassita, durante la quale esso è fornito d'una membrana: queste semilune si riprodurrebbero per gemmazione: esse rappresenterebbero una seconda fase dell'infezione malarica, la prima sarebbe quella ameboide, ossia dei plasmodi.

Essi ritrovarono in generale nelle febbri primitive prevalentissime in estate, le forme dello stadio ameboide, spesso anzi le sole ameboidi senza pigmento; mentre nelle forme recidive ed ostinate autunnali, notarono, non di rado, le semilune, le quali però non erano mai sole, ma accompagnate sempre, avanti la somministrazione della chinina, dalle forme ameboidi senza pigmento, che sono perciò le forme più comuni ed anche diagnosticamente le più importanti. “ Piuttosto raro, scrivono essi, è di trovar qui da noi insieme alle forme dello stadio semilunare, oltre le ameboidi senza pigmento, anche le ameboidi pigmentate in via di sviluppo. „

Sostennero inoltre che la chinina non spiega di sovente alcuna azione sulle semilune, forse per la loro doppia membrana.

Nel 1890 nel lavoro sulle febbri malariche predominanti nell'estate e nell'autunno a Roma (1) il Celli ed il Marchiafava fissano

(1) La Nota preliminare comparve nella *Riforma medica del 13 settembre 1889.*

una terza varietà di parassiti malarici differente da quelle della terzana e della quartana: abbandonano così il concetto della fase di riposo.

Nelle febbri estive ed autunnali il parassita della malaria compie il suo ciclo di vita in breve tempo. Di qui le febbri remittenti, e le intermittenti con brevi apiressie, e le intermittenti di tipo quotidiano. In queste ultime il ciclo del parassita si compie già nel periodo di ventiquattro ore, nelle altre in un tempo anche più breve.

Le febbri estivo-autunnali hanno di spesso un'impronta di gravezza talvolta insidiosamente maligna, e si possono esplicare con forme perniciose continue e subcontinue, dai sintomi i più svariati, predominanti sempre i cefalici. Non guariscono quasi mai spontaneamente, recidivano molto facilmente.

Nelle febbri in discorso di raro occorre di vedere nel sangue del dito figure di sporulazione: questa si verifica a preferenza nei vasi sanguigni di alcuni organi.

In conclusione siamo davanti a casi di *H. praecox* ed *immaculata,* giusta la nostra nomenclatura. Oltracciò esse possono venir comitate dalle semilune: che anzi le riscontrarono i nostri A. in 22 su 56 casi studiati. Le semilune mancano perciò in molti casi, e non appena in quelli studiati per alcuni giorni (per es. il caso secondo era stato studiato dal 15 agosto al 21 settembre). Gli A. sono disposti a rigettare la pretesa gemmazione delle semilune, e riconoscono di non aver scoperto il modo di riproduzione delle semilune stesse, neppur ricorrendo alla puntura della milza.

Aggiungono che in alcuni casi di semilune non si rinvengono figure di sporulazione dell'*H. praecox* e *immmaculata,* neppur nel sangue estratto dalla milza. Le forme semilunari nel sangue periferico si trovano specialmente nei periodi di apiressia. Inclinano infine a credere che per esse si mantenga la provvista dell'infezione: da esse avrebbe origine la nuova carica di plasmodi, per cui si produce la recidiva.

Nell'autunno 1890, il Bastianelli ed il Bignami sostengono che la semiluna è una forma sterile dell' *H. praecox,* un'*H. praecox degenerata.* Essi si fondano sui seguenti argomenti.

I. In molte perniciose seguite da morte si trovarono numerosissime forme semilunari, e mai e poi mai alcuna figura di segmentazione (Bignami);

II. Figure di segmentazione delle semilune non vennero vedute nè dal Celli, nè dal Marchiafava; quelle date dal Canalis sono suscettibili di obbiezioni. Non è dimostrata l' esistenza di questa fase terminale, cioè della segmentazione delle semilune, mentre è accertato un processo di disgregazione e di vacuolizzazione di queste forme (Bignami).

III. Esistono in alcune perniciose delle forme, le quali possono essere ritenute come di passaggio fra i corpicciuoli endoglobulari con pigmento centrale — che rappresentano la fase dell' *H. praecox* precedente la sporulazione — e le semilune.

IV. I lunghi periodi di apiressia, durante i quali le forme semilunari rappresentano il reperto unico o quasi unico, e l'andamento dell' infezione s' intenderebbero meglio da chi ammettesse l' ipotesi sopradetta (Bignami).

V. In casi di infezione con semilune, soltanto al settimo, od all' ottavo giorno di malattia, riscontransi semilune (nella milza e talvolta anche nel sangue del dito).

Per esser imparziali, aggiungiamo alcune citazioni letterali della interessante Nota dei due A. suddetti.

" Il poter seguir in tutte le febbri di questo gruppo che vengono studiate per un tempo abbastanza lungo, lo sviluppo del plasmodio da un lato fino al corpicciuolo con pigmento centrale ed alla scissione di questo, dall'altro fino alla giovine semiluna endoglobulare, è *dimostrazione evidente* che l'emameba precoce ed il corpo semilunare sono due forme dello stesso parassita, e non due parassiti differenti, come vogliono Grassi e Feletti. " " Si comprende per le cose già dette, come in quelle febbri, in cui la chinina vien amministrata fin dai primi attacchi in dosi sufficienti, può mancare del tutto la fase semilunare del parassita e comparire soltanto nelle più tarde recidive. " " In quelle febbri, in cui il rimedio

vien messo in uso solo dopo molti attacchi, le semilune persistono durante l'apiressia per un tempo più o meno lungo. „

“ D' ordinario le semilune continuano a vedersi fino a che ritornano nuovi attacchi febbrili. „ “ Dopo una serie di attacchi febbrili si ha nel sangue un accumulo di forme semilunari. „ “ Durante l' apiressia non si segue lo sviluppo graduale dei corpi semilunari sino a nuovi attacchi, ma si assiste ad una lenta distruzione e, ad intervalli, ad una nuova formazione di questi. „ “ Seguendo accuratamente gli attacchi febbrili della recidiva, si può riconoscere in corrispondenza di questi il ciclo di vita dell' Emameba precoce, il quale si compie durante i primi attacchi senza formazione di semilune giovani, dopo il quinto attacco in media, con nuova formazione di queste. „ “ In quei casi, in cui somministrando in dose sufficiente il chinino fino dai primi attacchi, si riesce ad impedire la formazione dei corpi semilunari, la recidiva ha luogo ugualmente dopo un periodo di tempo un po' minore di due settimane. È una prova che il ritorno degli attacchi febbrili non è in rapporto colla presenza delle semilune. „ “ Anche nella terzana specialmente sull' inizio degli attacchi, si osservano corpi pigmentati, i quali si differenziano dai corpi destinati alla sporulazione, e, cresciuti più di questi in volume, si disgregano vacuolizzandosi in masse irregolari ialine. Ora questi corpi possono subire una serie di trasformazioni simili a quelle delle semilune (emetter gemmule, flagelli etc.) (1)

Recentemente (2) il Marchiafava ed il Bastianelli hanno distinto nelle febbri estivo-autunnali due tipi clinici fondamentali, il quotidiano prodotto dall' Emameba precoce e il terzanario causato da una nuova varietà—Emameba della terzana estiva e maligna.

Questa si distingue dal parassita della terzana mite e primaverile per il minor volume; per la forma degli individui giovani, che nella terzana maligna divengono annulari; per il pigmento, che non è sempre mobile e meno abbondante; per le forme di scissione, che

(1) **Riforma medica 1890.**
(2) **Riforma medica 1891.**

sono più piccole e con minor numero di spore e si trovano meno spesso nel dito; per le alterazioni del globulo rosso, che tende ad assumere colorito più fosco del normale ed a raggrinzarsi. “ E finalmente, continuano gli A., e questa è la più notevole delle differenze, l'emameba della terzana estiva possiede la fase delle forme semilunari, ciò che non è mai per l' ameba terzanaria mite. „ “ Coll'Ameba della quotidiana le affinità sono grandissime tanto che riesce molto difficile la diagnosi differenziale, e solo è possibile tra le forme adulte. „ “ L'ameba della terzana suol esser più grande ad ugual stadio di sviluppo. „ “ Quanto alle forme semilunari le esperienze di quest'anno e dell' anno scorso non ci permettono di modificare quanto è stato stabilito per le ricerche del Bignami e del Bastianelli. I fatti sempre confermati in ogni nuova ricerca sono i seguenti: 1° Le semilune si trovano di regola soltanto dopo una settimana di malattia, ond'è che se la febbre è troncata ai primi accessi con preparati di chinino, la recidiva avviene senza che le semilune siano comparse; e d'altra parte si vedono comparir *sempre* in ogni febbre quotidiana, o terzana che venga a lungo studiata; 2° Esistano, o no, le semilune nel sangue, avviene nello stesso modo durante gli accessi febbrili il ciclo di sviluppo delle amebe così nella quotidiana, come nella terzana. „

“ Non la semiluna, ma l'ameba, che si svolge ciclicamente ad ogni accesso febbrile, ha la massima importanza patogena. „ “ Può avvenire che infezioni acute s' attenuino o guariscano spontaneamente, e con la guarigione coincida la comparsa delle forme semilunari nel sangue: la qual cosa pare si accordi coll' ipotesi che le semilune rappresentino una fase sterile. „ “ A questo gruppo di febbri estivo-autunnali appartengono le intermittenti perniciose e la massima parte delle subcontinue, le quali possono originare così dalla quotidiana, come dalla terzana, od anche da infezioni miste delle due forme: ameba della quotidiana ed ameba della terzana maligna. „

Fin qui abbiamo esposto le opinioni del Celli, del Marchiafa-

va e dei loro scolari. Dobbiamo noi ora citare le conclusioni d'altri studiosi. E prima di tutto quelle del Golgi. Questi lega alle semilune non soltanto le febbri intermittenti a lunghi intervalli, ma anche molte febbri ad intervalli brevi e ben anco talune quotidiane, talune subcontinue e talune quotidiane subentranti.

Il Canalis dopo il Golgi ristudia l'argomento e viene a distinguere nella vita della Laverania due stadii, il primo a ciclo rapido, il secondo a ciclo lento. Il primo è in rapporto con febbri quotidiane, o terzane, e relativi parassiti; il secondo è in rapporto con accessi febbrili a lungo intervallo ed è caratterizzato dalle semilune.

Quindi il parassita avrebbe due fasi, la prima in forma di Emameba, la seconda in forma di Laverania.

Il Canalis descrive e figura la segmentazione delle semilune e ne parla come di un fatto tutt' altro che raro e difficile a constatarsi.

L' Antolisei e l' Angelini confessano di non aver potuto rilevare nelle febbri autunnali un andamento ritmico. Essi considerano le semilune come la fase adulta delle amebe del Marchiafava e del Celli: fase adulta attraverso la quale passa normalmente l' ameba di questa varietà parassitaria, prima di giungere alla fase riproduttiva. La scissione delle semilune per essi avviene, come ha descritto il Canalis, benchè il fatto sia assai più raro a riscontrarsi di quanto ammette questo Autore.

Credono però che la semiluna possa giungere alla sporulazione senza passar per la fase semilunare (*H. praecox etc.*). " È un fatto certissimo che quando gl' infermi non soccombono all' infezione, tutte le volte che in essi si potè proseguire l'osservazione del sangue, *sempre*, sia ad infezione inoltrata, sia nella convalescenza, si potè accertare nel loro sangue circolante, od in quello della milza l' esistenza di elementi fusati, od anche semilunari. "

Gli A. dunque si accordano tutti nel ritenere la forma semilunare prodotta da una vera Emameba, eccetto il Golgi che però ammette la possibilità della trasformazione del parassita semilunare in quello della terzana, o della quartana.

Dopo di aver dato tanto posto ad un resoconto imparziale delle osservazioni degli altri A., noi qui esporremmo le nostre, ma in riassunto perchè sovra di esse ritornerà il lettore nella Memoria clinica del Feletti, ed in quella sperimentale del Calandruccio.

1ª Osservazione—Nei dintorni di Catania i casi delle così dette febbri estive-autunnali si verificano in autunno ed in inverno, raramente già in agosto. Essi sono nettamente di due sorta:

A — Casi, in cui si notano sintomi perniciosi più o meno gravi, per lo meno uno straordinario abbattimento di forze e cefalea intensa: questi sintomi dopo un certo tempo, se non sono seguiti da morte, si dileguano e raramente recidivano. Questi casi di perniciosa sono da noi poco frequenti, e fin' ora ne avemmo soltanto sei, di cui cinque si trasmutarono in casi simili ai seguenti.

B — Casi, in cui i sintomi perniciosi non si verificano mai. Questi casi sono relativamente più frequenti: ne avemmo moltissimi. Cinque, come si disse, erano derivati apparentemente da trasformazione di perniciose.

Alcuni casi *B* (tre sopra quaranta circa) erano combinati a terzana.

Lasciando stare questi ultimi, gli altri casi *B* ed i casi *A* davano febbri quotidiane, subcontinue, subentranti e simili. I casi *B*, come anche i casi *A* dopo che si erano trasformati nei casi *B*, presentavano di frequente intermittenze di cinque, otto, dieci giorni. Queste intermittenze si verificavano specialmente a malattia inoltrata di qualche tempo; e, come ha saggiamente notato la Scuola di Roma, trovano riscontro nelle intermittenze, che può presentare anche la terzana e la quartana.

Il reperto microscopico, lasciando sempre in disparte i casi misti a terzana, e considerando tutti gli altri casi *B* ed i casi *A*, era il seguente:

Nel sangue del dito e della milza, per i primi 3-4-5-6 giorni di malattia, si trovavano dei corpi ameboidi giovani, che non si potevano riferire con sicurezza alla Laverania, piuttosto che alla *H. praecox*. Quando c'erano sintomi perniciosi, s'incontravano anche

forme alquanto più grandi, evidentemente appartenenti all'*H. praecox* vicina a riprodursi, od in riproduzione : le figure di riproduzione s' incontravano senza grande difficoltà anche nel sangue periferico. Quando mancavano i sintomi perniciosi, non s' incontrava mai l' Emameba precoce, ma solo i giovani corpi ameboidi d' incerta classificazione.

Al 5°, od al 6°, od al 7° giorno di febbre, talora anche già al 4°, comparivano Laveranie adulte nel sangue della milza, e poco più tardi anche nel sangue del dito. Ciò non esclude che Laveranie adulte esistessero già fin dal principio della malattia, risedendo però forse in altri organi (fegato, midollo delle ossa etc.).

Come si è già sopra accennato, in un caso però scomparvero le *H. praecox*, e non comparvero le Laveranie; in cinque casi invece quelle scomparvero, e comparvero queste. Tali fatti a noi sembrano facilmente esplicabili se si ammette che nel primo caso esisteva soltanto l' *H. praecox*, e negli altri cinque casi coesistevano la *H. praecox* e la *Laverania*.

Ciò su cui richiamiamo l' attenzione, sono circa trentasette in cui la Laverania era fin da principio sola, scompagnata dall' *H. praecox*. Questi casi, da noi seguiti per mesi, non presentarono mai la più lontana minaccia di diventare perniciosi.

2ª Osservazione — Il Celli ed i suoi colleghi sostengono che ad ognuno degli accessi febbrili, nei casi da noi creduti di pure Laveranie, corrisponda la riproduzione dell' *H. praecox*. Siccome questa riproduzione si dovrebbe verificare a grande preferenza nella milza, così dovevasi imitare il loro esempio e ricorrere alla puntura della milza. Benchè questo atto operativo, fatto con le debite cautele, riesca certamente innocuo, pure a noi non piaceva di ricorrervi. Però sperando che l' esame del sangue ci potesse fornire indicazioni sull' ora da amministrare la chinina, in tre casi ribelli alla cura solita ricorremmo alla puntura della milza, che, sempre riuscendo innocua del tutto, fu ripetuta parecchie volte al cominciare dell' accesso febbrile. In cinque altri casi, con simile scopo

curativo e, si sottintende, senza il benchè menomo inconveniente, anche il D.r Calandruccio punse la milza. Che il sangue provenisse dalla milza lo provava la presenza di molti fagociti e di masse libere di pigmento.

Qual fu l' esito di questi esami del sangue della milza? In nessun caso s' incontrò mai alcuna *H. praecox* in riproduzione.

Talvolta però si trovò gran quantità di semilune, le quali mancavano, od erano molto scarse nel sangue periferico.

3ª Osservazione — Nel sangue estratto dalla milza quando abbondavano i fagociti e le masse di pigmento libero, le semilune eran diventate spesso tondeggianti od ovalari, lo che poteva far credere a tutta prima che esse mancassero.

4ª Osservazione—Il Bignami ed altri autori credono di avere rinvenute nel sangue della milza le forme di transizione tra le *H. praecox* con pigmento accumulato al centro, avviantisi perciò alla riproduzione, e le Laveranie adulte (semilune). A noi sembra che siffatta credenza si fondi sopra un equivoco; ed infatti la semiluna ha il suo pigmento attorno al nucleo, ed invece l' Emameba quando ha il pigmento accumulato al centro, presenta già vari nuclei.

V' ha di più: si sbagliano il Bignami ed il Bastianelli, quando dalla circostanza, che Laverania ed Emameba fino ad un certo stadio sono indistinguibili l'una dall' altra, inducono che appartengano ad un' unica forma. Quanti esseri sono uguali tra di loro nel periodo giovanile, e solo più tardi si differenziano, eppure l'uno nulla ha che fare con l' altro!

5ª Osservazione—Noi abbiamo trovato dei fatti, i quali lasciano credere che veramente le Laveranie adulte si riproducano. Fatti simili sono stati riscontrati dall' Antolisei. Ciò che ha veduto il Canalis e dato come regola, dev' essere però eccezionale, e le figure del Canalis stesso sono certamente inesatte, perchè secondo esse, il nucleo non prenderebbe parte alla riproduzione.

Che le semilune siano invece forme degenerate e sterili, è una

ipotesi contro la quale parla il loro nucleo, la loro forma caratteristica e tutto quanto noi sappiamo dalla storia naturale degli esseri.

Vero è che i corpi della terzana possono degenerare e che ciò possono fare anche le Laveranie; ma il confronto regge appena quando cominciano questi processi, e non prima. Più chiaramente, tanto l' Emameba adulta quanto la Laverania adulta possono degenerare e morire; ma ciò non implica che la Laverania adulta sia già una forma degenerata.

6ª Osservazione—È possibile che, come le Emamebe, anche le Laveranie muoiano senza proliferare, e che quindi un individuo apiretico, il quale presenta Laveranie adulte, guarisca senza che sorvengano mai accessi febbrili. Però abbiamo osservato molte e molte volte, nei casi di febbri a lunghi intervalli, che le semilune aumentavano, man mano che si approssimavano nuovi accessi. Qualche volta le semilune diventavano molto abbondanti per parecchi giorni prima di questi nuovi accessi. Durante i quali, diminuivano molto fino a quasi scomparire, od anche a scomparire del tutto. Appena in rarissimi casi vedemmo scomparire le semilune senza che insorgessero accessi febbrili.

A noi sembra che tutti i fatti fin'ora da noi osservati si spieghino bene così come segue: le semilune si riproducono negli organi interni.

Talvolta possono stare lungo tempo senza riprodursi, forse perchè vengono portate nel sangue periferico in conseguenza di circostanze che noi ignoriamo: la riproduzione avviene in corrispondenza dell' accesso febbrile. Da ciò il loro ridursi fino a scomparire durante lo stesso.

Che il Dionisi abbia constatato che la presenza di sole forme semilunari non turba la ricostituzione del sangue, è circostanza che armonizza con gli or esposti concetti.

7ª Osservazione. — Che non siamo riusciti a mettere del tutto

in chiaro il processo di riproduzione delle Laveranie nell' uomo è circostanza, che non ci deve stupire dal momento che neppur quello delle Laveranie degli uccelli (i quali si possono bene uccidere quando pare e piace) venne fin qui precisato. Eppure tutti sono d' accordo nel ritenere che esse non sono forme sterili, come si pretende per quelle dell'uomo, in base a dubbi sul modo di riproduzione. Ci sono dei misteri straordinari nei fenomeni di riproduzione, così per es. nessuno sa con sicurezza come ordinariamente si riproducano le amebe in vita libera, eppur molti le hanno studiate accuratamente! Guai se si applicasse a tutti i casi simili il concetto della degenerazione ! Sarebbero sterili i protozoi parassiti delle termiti che aumentano certamente di numero, senza che si sappia come !

8ª Osservazione—L' ameba della terzana maligna, stata descritta dal Bignami e dal Marchiafava, a noi sembra non ben specificata. Crediamo che si tratta di vera Emameba della terzana, trovata mista ad Emameba precoce ed a Laverania. Le piccole differenze rilevate dai suddetti A. tra le H. della terzana vera e quelle della terzana maligna potrebbero dipendere da particolari condizioni del sangue, riferibili a secrezioni tossiche delle Emamebe precoci. Quanto alla differenza principale tra le H. delle due terzane, vale a dire che la H. della terzana vera (benigna) non produce mai semilune, non occorre un' ulteriore discussione dopo quanto abbiamo già estesamente esposto. Non vogliamo però tacere che in questa differenza ammessa dai nostri Colleghi noi vediamo un primo passo, da parte loro, verso le opinioni da noi sostenute.

III. *Argomento. Studio di uccelli malarici* — Lo studio degli uccelli malarici conduce agli stessi precisi risultati, che ci hanno dato le osservazioni cliniche sull' uomo , di più vi aggiunge alcuni fatti di grande importanza. Il Piccione domestico ed il Barbagianni, nella Provincia di Catania, vanno soggetti ad una sola specie di parassiti malarici (*Laverania Danilewsky*). Nella civetta abbiamo finora riscontrato appena l' *H. subpraecox* e la *Laverania Danilewsky*.

Se si trattasse d'una specie polimorfa, non si capirebbe perchè non dovesse esser tale in alcuni uccelli. Vi sono singoli individui d'una stessa specie (passero etc.), affetti di una, due, o tre specie di parassiti malarici. Nei singoli casi il reperto fondamentalmente si mantiene costante per quanto tempo si prolunghi l'osservazione. Noi abbiamo osservato questi fatti in circa settanta passeri per circa cinque mesi, in cinque civette per circa quattro mesi. Non pochi altri passeri guarirono senza mutare il reperto. In due civette le osservazioni si prolungarono per circa nove mesi, in quattro passeri per circa dieci mesi. *Possiamo insomma asserire che quando un caso presenta esclusivamente una specie fin da principio, tale si mantiene sempre per quanto tempo si prolunghino le osservazioni: che se invece è misto, di due forme ad es., per un certo tempo può predominare una forma e per un certo altro tempo un' altra.*

IV. *Argomento. Studio di rane malariche* (1) — Non avendo trovato a Catania i parassiti del Danilewsky nel sangue della *Emys europaea* e, avendoli trovati rarissimamente nelle Lucerte, fu limitato lo studio alle rane.

Le osservazioni fatte sull' uomo e sugli uccelli trovano esattissimo riscontro nelle rane, e noi rigettiamo incontrovertibilmente la opinione del Kruse, del Celli, del Sanfelice e del Danilewsky che i Drepanidi delle rane appartengano al ciclo della Laverania scoperta dal Kruse e sopra descritta, nella parte sistematica di questo lavoro. Esponiamo i fatti, su cui appoggiamo la nostra convinzione.

Le rane *(Rana esculenta)* (2) possono presentare tre differenti specie di protozoi parassiti dei globuli rossi: la *Laverania ranarum*, il *Drepanidium ranarum, Lank.* (Sin. *Haemogragarina ranarum, Kruse)* ed il *Drepanidium magnum* (Grassi). Questi due drepanidi vengono

(1) Queste ricerche sono state fatte dal Grassi e dal Calandruccio.

(2) I parassiti in discorso non si rinvengono in alcun altro dei nostri anfibi anuri. Com' è noto, in Sicilia mancano gli anfibi urodeli.

dai suddetti autori ritenuti fasi di sviluppo della Laverania: e la Laverania, dicono essi, *invece di riprodursi*, può uscir dai globuli rossi ed ingrandire libera nel plasma, oppure ingrandire e poi uscir dai globuli rossi etc. Che cosa più tardi succeda di questi esseri liberi nel plasma, essi non lo sanno.

Una siffatta trasformazione sarebbe davvero enorme e verrebbe in appoggio al preteso trasformismo del parassita malarico. Ma esiste essa in realtà?

Nessun fatto parla in suo favore. Invece accanto alle molto superficiali osservazioni dei predetti Autori (il Kruse per es. crede che i Drepanidi grandi manchino in inverno!) stanno le nostre longanimi, che ci autorizzano a ritenere i Drepanidi forme molto lontane dei parassiti malarici. (1)

Di quarantuna rana da noi trovate infette di Drepanidi magni, una sola ospitava anche la Laverania (rare) ed un' altra sola ospitava anche il *Drepanidio piccolo* (così preferiamo di denominare il *D. ranarum.*) Perciò *trentanove, tra quarantuna rana da noi trovate infette di Drepanidi magni, erano infette soltanto di questa specie di parassiti* (s'intende che noi parliamo appena dei protozoi parassiti dei globuli rossi).—Nessuna rana ospitava ad un tempo i tre parassiti.

Non molto di raro abbiamo trovato casi, in cui coesistevano Drepanidi piccoli e Laveranie.

Sono però molto comuni le rane, che presentano soltanto Drepanidi piccoli. Abbastanza rari sono invece i casi, in cui si trovano soltanto Laveranie.

I seguenti dati sono il frutto di molte ricerche fatte su rane raccolte al Fiumefreddo dal Marzo al Luglio.

Ogni 100 rane, circa 42 erano infette di parassiti; di queste 42, 30 erano infette di soli Drepanidi piccoli, 5 di sole Laveranie, 7 ad un tempo di Laveranie e di Drepanidi piccoli.—Nessuna perciò pre-

(1) I Drepanidi non hanno alcun rapporto cogli sporozoi dei reni; non corrispondendo le dimensioni dei corpi falciformi di questi sporozoi nè con quelle dei Drepanidi piccoli (*D. ranarum*), nè con quelle dei Drepanidi grandi *(D. magnum)*, e non essendo stato possibile di infettar rane di Drepanidi, col dar loro a mangiare reni di altre rane carichi di sporozoi con corpi falciformi.

sentava Drepanidi magni, tanto che si può dire che al Fiumefreddo manchino i Drepanidi magni (1).

Molte rane tenute vive per mesi e mesi (un certo numero dall'ottobre 1890 al luglio 1891) in vasi di vetro si conservarono sempre così com' erano state riscontrate al primo esame, soltanto alcune si liberarono dai parassiti. Tacendo di queste ultime, possiamo asserire che le rane fin da principio infette da soli Drepanidi piccoli, presentarono sempre soltanto Drepanidi piccoli; lo stesso dicasi di quelle che presentavano soltanto Drepanidi magni, o Laveranie. Che se il reperto era misto, tale conservavasi, se pur non scompariva l' una specie, senza un corrispondente aumento degli individui dell'altra.

Noi possiamo citare nei dintorni di Catania varii locali (vasche pozzi, acque correnti), in cui le rane in tutti i mesi dell' anno passato, vale a dire finchè durarono le nostre osservazioni, si mostrarono infette soltanto di Drepanidi magni. Conosciamo pure altri locali in cui le rane offrirono sempre Drepanidi piccoli e Laveranie, ma non mai Drepanidi magni: una sola eccezione si è verificato verso il maggio, essendosi trovato il caso già sopra detto di una rana infetta da Drepanidi magni e piccoli.

Infine sonvi dei rari locali, in cui si trovano tutt'e tre le specie in discorso.

A Locate Triulzi (vicino a Milano), come pur anche in Germania, secondo ogni verosimiglianza, manca il Drepanidio magno (2).

Si deve aggiungere che il Drepanidio piccolo presenta due ispessimenti peculiari d' incerto significato a due estremi opposti del nucleo: questi ispessimenti non sono riscontrabili nè nel Drepanidio magno, nè nella Laverania.

Si deve infine notare che nè dai lavori dei citati Autori, nè

---

(1) Una volta trovammo una rana infetta di Drepanidi magni; essa era stata presa in una pozzanghera giacente a circa mezzo chilometro di distanza dal Fiumefreddo.

(2) Il Dr. Calandruccio ci comunica d' aver fissata una località, in cui si produce solo la febbre quartana (Gebbia Liberto, vicino al Fiumefreddo). Ciò farebbe credere ad una distribuzione dei parassiti malarici simile a quella degli or detti parassiti delle rane.

dalle nostre osservazioni risulta l' esistenza di alcuna vera forma di transizione fra i tre parassiti in discorso. (1)

V. *Argomento. Inoculazioni.*—Sventuratamente le inoculazioni da uccello ad uccello non riescono, forse a causa dei sacchi aerei prolungantisi in ogni parte del corpo dell' uccello. Comunque sia, possiamo asserire che i tentativi d'inoculazione finora fatti da noi e da altri riuscirono negativi.

Al Celli ed al Sanfelice, che credevano d' aver ottenuti risultamenti positivi, abbiamo già risposto quanto qui riportiamo.

A tutta prima parrebbe che ai risultamenti positivi del Celli e del Sanfelice si dovesse concedere maggior valore che ai nostri negativi. Ma, se si approfonda la critica, è facile persuadersi del contrario, e ci spieghiamo.

Essi sperimentarono in 12 civette, e in tutte 12 con risultamenti negativi. Gli A. li giustificano coll' immunità naturale, senza calcolare che le civette prese in luoghi malarici sono per la maggior parte tormentate dai parassiti in discorso.

Esaminarono 35 colombe, ne trovarono infette 29 : dovettero limitare l' inoculazione alle altre 6 : in 3 di queste 6 ebbero risultamenti negativi, nelle tre altre risultamenti, che essi ritengono indiscutibilmente positivi. Può dirsi rigorosa la esperienza? Era naturale di supporre che, se non tutte, parecchie almeno delle sole sei colombe trovate immuni fra trentacinque prese in esame, potessero aver latente l' infezione. Così negli uccelli, come nell' uomo, occorre d' esaminare il sangue periferico talvolta anche per settimane e mesi, e di trovarlo senza parassiti malarici (2) e poi d'un tratto un bel giorno lo si riscontra molto infettato. Dovevasi perciò esa-

(1) In una nota dell' ottobre 1891 (*Comptes rendus de l'Académie des sciences)* il Labbè, occupandosi degli Ematozoi delle rane, dimostra che i Drepanidi non sono sterili, ma si riproducono copulandosi; distingue i Drepanidi dalle Emamebe etc. Questo lavoro armonizza bene colle nostre conclusioni.

(2) Se in questi casi, prolungando molto l'esame e ripetendolo per vari giorni, non si arrivi a trovare qualche parassita malarico, è circostanza che non possiamo decidere.

minare il sangue delle sei colombe almeno per una quindicina di giorni prima di far l' esperimento, e l' inoculazione dovevasi limitare a tre, lasciando le altre tre per la controprova.

Il Celli e il Sanfelice si sono invece contentati, tanto per questo, come per gli altri esperimenti che sotto riportiamo, *di controllare per qualche giorno prima e dopo l' inoculazione, l' esame del sangue.* Così lasciarono ampio adito al sospetto che l'infezione preesistesse all' inoculazione, e ciò vien quasi confermato dalla circostanza che in un caso l' infezione si ebbe già copiosa dopo due giorni d' inoculazione (inoculazione fatta l' 11, infezione verificata il 14), in un secondo già al quarto giorno dopo l' inoculazione, e soltanto nel terzo caso appena al quinto giorno. Dacchè anche il Celli e il Sanfelice hanno trovato nelle colombe soltanto la forma parassitaria a sviluppo lento, è molto naturale di trovar troppo rapido lo sviluppo di una infezione copiosa già dopo due soli giorni d' inoculazione.

Sull' allodola i nostri A. fecero 12 esperimenti, 3 soli con risultamenti, che essi dicono positivi: in 2 casi non si ebbe esatta riproduzione della forma inoculata. In uno di questi due casi il sangue inoculato era stato esaminato per due giorni di seguito. Anche per questa serie d' esperimenti manca la prova che le allodole inoculate fossero veramente immuni.

Tutti negativi riuscirono poi 4 innesti da colomba a piccione, non che quelli da colomba a tortorella, a cornacchia e a civetta, o da civetta ad allodola e a passero, od infine da allodola a barbagianni.

Per ben apprezzare questa ultima serie d' esperimenti, si noti che nelle tortorelle e nelle cornacchie gli A. non trovarono mai i parassiti malarici, che sperimentarono soltanto in due barbagianni, e che, come si disse, non riuscirono neanche molte inoculazioni da civetta a civetta e da allodola ad allodola.

Concludendo gli esperimenti del Celli e del Sanfelice, a nostro parere, sono imperfetti. E ciò tanto più se si pensa che noi sperimentammo su ben 24 piccioni sempre con risultamento negativo. Molte altre inoculazioni, fatte dal Prof. Di Mattei, risultarono del pari ne-

gative, non ostante che venissero eseguite, o colle cautele prescritte dal Celli e dal Sanfelice, od anche iniettando direttamente il sangue nelle vene.

Noi dunque *crediamo non dimostrata la riproduzione* dei parassiti malarici inoculati da uccello ad uccello della stessa varietà.

Positivi invece riuscirono gli sperimenti da uomo ad uomo. Colla collaborazione del Gualdi e dell' Angelini, l'Antolisei fece sei sperimenti.

Per i primi tre si servì di sangue di tre individui, i quali da circa un anno soffrivano d'infezione malarica che si era a più riprese manifestata con febbre a vario tipo (quartanario), quotidiano, irregolare come risultava dall' anamnesi. Questi tre individui all' epoca dell'esperimento soffrivano di quartana, controllata anche dall'esame microscopico: uno di essi però a questo esame mostrava anche Emamebe della terzana. Com'è noto, un po' di sangue tolto da uno di questi individui veniva injettato per la via delle vene ad un individuo, che non aveva mai sofferto di malaria.

In un caso solo si riprodusse l'emameba della quartana, in un secondo si ebbero le semilune, e nel terzo la terzana (il sangue proveniva da quell' individuo che presentava anche le Emamebe della terzana).

I suddetti A. dubitando che questi risultamenti, apparentemente dissonanti colla dottrina delle varietà parassitarie, fossero invece dovuti alla circostanza che nel sangue inoculato coesistessero i germi di parecchie varietà parassitarie, ripresero la prova delle inoculazioni, ma adoperando sangue preso da infermi affetti sempre da infezione malarica primitiva, qualunque fosse il tipo su cui si sperimentasse. Fecero tre altre prove, una colla quartana, una colla terzana ed una infine colle semilune *(Laveranie)*. Tutte e tre furono seguite dall' esatta riproduzione del solo parassita inoculato colla relativa sintomatologia.

Senonchè per cancellar i risultamenti contradittori delle tre prime prove, le nuove tre non potevano bastare ai fautori del polimorfismo, molto più che lo studio dei risultamenti di esse non

era stato continuato sufficientemente. Occorrevano perciò nuove prove. Esse vennero fornite alla scienza dal Prof. Di Mattei (1) e dal D.r Calandruccio, e sono le seguenti :

1. Individuo affetto d'infezione malarica primitiva e semplice, e precisamente di quartana tripla, che ha persistito ben sette mesi. L'esame microscopico ripetuto ogni giorno per mesi di seguito non rilevò mai altro parassita, fuorchè quello della quartana. Un bel giorno manca l' accesso febbrile e le Emamebe della quartana diventano rare.

Proprio lo stesso giorno il Di Mattei gli inocula per via intravenosa la solita quantità di sangue contenente Laveranie, tolto, cioè, da individuo affetto da questo solo parassita (infezione primaria e semplice studiata da circa due mesi). Le Emamebe della quartana scompajono totalmente nei primi giorni dopo l' inoculazione e la quartana non si riproduce più. Dopo il solito lasso di tempo, già constatato negli esperimenti dell'Antolisei, si riproduce la Laverania e le febbri relative.

2. Individuo affetto da sole Laveranie , da circa sei mesi. Il Di Mattei, per via intravenosa, gli inocula sangue tolto dall'individuo quartanario del precedente caso. Le Laveranie scompaiono totalmente per mai più ricomparire, e dopo il solito lasso di tempo si sviluppa la quartana coi relativi parassiti. Questa quartana guarisce , ma poi torna ad onta della chinina, a far capolino di tanto in tanto, sempre restando quartana tipica con l'*H. malariæ*.

3. Il Calandruccio, che non è stato mai malarico , si inocula per iniezione ipodermica del sangue quartanario tolto dal precedente individuo.

Egli s' infetta così di quartana, che segue per qualche tempo e poi tronca colla chinina. Di lì a due mesi la stessa quartana si riproduce e vinta ancora dalla chinina, scompare per riapparire un'altra volta dopo tre altri mesi. Si constata sempre soltanto l' Emameba della quartana. Dopo di esserne guarito, il Calandruccio si inietta

(1) V. *Riforma Medica 1891.*

per via ipodermica sangue con sole Laveranie (infezione primaria) e riproducesi la sola Laverania, che viene prontamente domata dalla chinina, ma recidiva parecchie volte, viene però sempre subito soffocata dalla stessa medicina.

Questi casi mostrano con tutta la desiderabile sicurezza che nelle infezioni artificiali riproducesi soltanto quella specie di parassita malarico, che s' inocula.

Soggiungeremo, benchè sia del tutto superfluo, che il Dr. Calandruccio, nell' occasione dei suoi interessanti tentativi di cura della scrofola, dovette produrre parecchie altre infezioni malariche, sempre cogli stessi risultamenti, com' era del resto da aspettarsi.

I suddetti sperimenti confermano anche la differenza tra la *Laverania* e la *H. praecox.*

Nei primi giorni dell' infezione malarica da Laverania, mancavano nel sangue del dito le semilune, come nelle infezioni naturali sopra dette. In nessuna di queste infezioni artificiali si ebbe mai minaccia di perniciosa, nè si vide alcuna *H. praecox* in riproduzione. (1)

VI. *Argomento— Risposta ad alcune obbiezioni.* — Il Celli ed i suoi collaboratori inclinano sempre a ritenere che il parassita malarico sia polimorfo.

Si basano essi sopra parecchi argomenti che qui vogliamo confutare.

Hanno osservato dei casi di febbri estivo-autunnali col rispettivo parassita, trasformarsi durante l' inverno in terzana col parassita della terzana stessa.

Bisogna confessare che nei tre casi riferiti dal Celli e dal Marchiafava non si può escludere una nuova infezione, perchè appunto gli ammalati furono fuori dallo spedale, e probabilmente quindi in luogo palustre, nell' epoca precedente la pretesa metamorfosi delle forme (dall' 8 al 15 marzo il primo, dal 24 novembre al 22 febbrajo il secondo , dal 28 marzo al 15 maggio il terzo). Noi

(1) Notevole si è la facilità con cui guariscono le infezioni malariche artificiali.

avemmo pure tre casi, in cui alla Laverania succedette l'H. *vivax*. Uno di questi tre casi presentava la lacuna che abbiamo or ora deplorata nelle storie del Celli e del Marchiafava. Un secondo caso si verificò nello spedale Vittorio Emanuele (che è certamente salubre) senza che mai l'ammalato ne uscisse.

Il terzo si verificò nel carcere di Catania, che è pur salubre. In questo terzo caso, che è l'unico stato sufficientemente studiato, quando predominavano le semilune, si trovava sempre qualche Emameba di terzana, e viceversa.

Il Celli ed il Sanfelice inocularono sangue di allodola infetta di parassiti malarici ad allodola sana.

In due su tre casi riusciti, dicono essi, ottennero la riproduzione del parassita malarico, ma non della specie inoculata.

Noi abbiamo però sopra esposti i motivi, per cui questi esperimenti non sono attendibili.

Vi sono eziandio argomenti d'indole clinica, scrivono i nostri oppositori; difatti, soggiungono essi, come per altre malattie (tifoide, difterite, vajuolo etc.), così per la malaria si ammette l'unità della infezione nella varietà delle sue forme cliniche, dalle più gravi alle più attenuate.

Noi osserviamo che per nessuna altra malattia infettiva la clinica ha fissate distinzioni tanto nette come per la malaria.

Pare che il Celli ed il Marchiafava vogliano tentar di togliere valore agli esperimenti d'inoculazione eseguiti sull'uomo, riferendosi alle modificazioni subite dal parassita nell'ambiente, in special modo per la temperatura e per l'umidità. Ciò noi combattiamo perchè, anche contemporaneamente alle febbri così dette estivo-autunnali, si verificano molti casi di così dette febbri primaverili.

Il Celli ed il Sanfelice notarono che certe *H. subpraecox* non si possono distinguere dall'*H. relicta*, e che se la civetta non avesse le sole *H. subpraecox*, sarebbe impossibile una netta distinzione delle due forme. A ciò rispondiamo che simili difficoltà ci attraversano sempre la via nella classificazione degli esseri inferiori, comprese le Amebe in vita libera.

Concludendo per noi è dimostrato che esistono nell'uomo differenti specie di parassiti malarici. Sono buone specie: l' una non si trasforma nell' altra.

V. — Posizione sistematica dei parassiti malarici.

Secondo quasi tutti gli autori, si debbono ascrivere alla classe degli Sporozoi, di cui formerebbero, a parere del Mingazzini una quarta sottoclasse *Haemosporidia* da aggiungersi alle tre fondate dal Bütschli. A questa opinione sottoscrivono anche il Celli ed il Sanfelice, mutando così quella, altra volta espressa dal Celli e dal Guarneri, che il parassita malarico fosse, cioè, imparentato specialmente coi Micetozoi, ma anche cogli Sporozoi e coi Flagellati.

Il Golgi però parla di amebe malariche, lo che farebbe credere che li ascrivesse con noi ai Sarcodini.

Noi non vediamo alcuna ragione che giustifichi la posizione dei parassiti malarici tra gli Sporozoi; e ciò specialmente dopo di avere escluso da questo gruppo di parassiti i Drepanidi.

Gli Sporozoi sono caratterizzati sopra tutto dalle spore e dai germi falciformi.

Tolto il valore di germi falciformi alle semilune, dimostrato che le così dette spore dei parassiti malarici sono piccole Emamebe del tutto simili alla loro madre (gimnospore), tutto quanto ricorda gli Sporozoi scompare, a meno di non voler fondere con gli Sporozoi anche i Sarcodini.

L' apparente immobilità delle Emamebe degli uccelli non può valere come argomento favorevole all' unione dei parassiti malarici cogli Sporozoi, perchè nelle Emamebe dell' uomo troviamo prove che a questa immobilità non si deve dare molto valore.

Infine ci persuade che non hanno nulla che fare cogli Sporozoi la circostanza che nessuno Sporozoo si moltiplica in vita libera, mentre ciò deve certamente verificarsi per i parassiti malarici.

A noi sembra che i parassiti malarici nulla abbiano che fare

colle Chitridiacee, perchè manca qualunque studio di salterello (flagellato) e qualunque traccia di micelio.

Se si accoglie la classe dei Missomiceti qual' è stata fondata dallo Zopf (1), le si possono benissimo ascrivere i parassiti malarici comprendendoli però nel secondo gruppo (*Monadinae*).

Ma questo secondo gruppo è fabbricato a spesa di forme, che hanno i caratteri di Sarcodino e che perciò dal Bütschli vennero ascritti ai Sarcodini , e noi non crediamo giustificato lo smembramento proposto dallo Zopf. Perciò limitiamo i *Myxomycetes* agli *Eumyxomycetozoa* dello Zopf, e ne escludiamo le *Monadinae*, e quindi anche i parassiti malarici.

In conclusione questi ultimi trovano il loro posto tra i *Sarcodina* e precisamente tra i *Rhizopoda*, come risulterà meglio dal capitolo seguente.

VI — I parassiti malarici in vita libera. (2)

Questi studi sono stati fatti specialmente nell' epoche malariche, in parte in Sicilia (Piana di Catania, dintorni d' Acicastello, Fiumefreddo), in parte a Locate Triulzi (vicino a Milano).

Locate Triulzi è uno dei luoghi più malarici d' Italia e nel tempo, in cui uno di noi, cioè, il Grassi, fece le sue ricerche, s'attaccarono di malaria moltissimi individui, tra cui i figli e la moglie del medico presso cui lavorava, ed il Grassi stesso ebbe due accessi di febbre malarica.

Già nelle Note preliminari, si trova esposto il concetto che i parassiti malarici, siccome sono Rizopodi, debbonsi di leggieri vedere in vita libera, essendo i Rizopodi assai più voluminosi e caratterizzabili più facilmente della maggior parte dei Batteri, non potendo essi sfuggire neppure al più semplice esame microscopico, come pur troppo invece di sovente accade per parecchi Batteri.

(1) Schenk: Handbuch d. Botanik Bd. III. 2.

(2) Questo capitolo è basato sopra gli studi del Prof. B. Grassi e del Dr. Calandruccio. Verrà pubblicato in esteso, quando le ricerche in esso annunciate saranno più complete.

Dunque il più semplice esame microscopico a forte ingrandimento, deve bastare a farci vedere i parassiti malarici, anzi con poche forme si potranno confondere.

V' ha di più: da tutto l' esplorar che s'è fatto, i terreni od in generale i materiali malarici, da coloro che si occuparono di Protozoi, possiamo arguire con molta probabilità che i parassiti malarici saranno già stati descritti nelle Memorie pubblicate da questi stessi studiosi.

Creder che i parassiti malarici possono, tali quali si trovano nel sangue, propagarsi in vita libera, è un assurdo, specialmente dopochè noi abbiamo dimostrato che l' aggiunger acqua al sangue con parassiti malarici basta per distruggerli in breve tempo. (1)

In base a tali premesse abbiamo fatto uno studio comparativo dei materiali malarici.

Il nostro punto di partenza è dunque il seguente:

È accertato che i parassiti malarici sono Rizopodi, o, per lo meno forme ad essi molto affini: di conseguenza i parassiti malarici si troveranno fra quei Rizopodi, o tra quelle forme ad essi molto affini, che si riscontrano in tutti quei materiali, i quali per esperienza di molti secoli si sanno indubbiamente fomiti di malaria.

Noi abbiamo studiato tanto nei dintorni di Catania quanto a Locate Triulzi ed un po' anche a Melegnano (Lombardia), i più diversi materiali malarici, e precisamente:

1. terreni incolti, più o meno argillosi ed umidi;
2. praterie artificiali;
3. pascoli naturali;
4. risaje;
5. terreni coltivati a cereali, ma sempre un po' umidi;
6. canape e lino durante il processo di macerazione;
7. dintorni di bacini d' acqua salmastra.

(1) Il Calandruccio, lavorando con altro scopo (cura della scrofola), verificò che il sangue malarico sbattuto coll'acqua distillata per circa un'ora (metà acqua e metà sangue) si può iniettar all' uomo impunemente.

Fu tenuto conto di tutte le circostanze, che rendono particolarmente pericolosi i materiali or cennati: per esempio, si sa che le risaje sono molto pericolose, quando si toglie loro l' acqua; è notorio che le spazzature dei canaletti, che circondano, od attraversano i prati, essendo composte in gran parte di vegetali, che fuor dell' acqua muoiono e putrefanno, sono terribile fomite di malaria e rendono molto pericolose le praterie etc. Si sa, per citare un ultimo esempio, che sono pericolosissimi i pantani, quando nei mesi estivi vanno prosciugandosi etc.

Prima di tutto, con queste ricerche comparative si riesce a render molto verosimile che c' è malaria anche senza Alghe d' acqua dolce (comprendendo tra di esse le Floridee, le Caracee, le Confervoidee, le Sifoficee, le Protococcoidee, le Conjugate, le Bacillarie e le Schizoficee).

Le Alghe, per esempio, mancano di solito nella canapa e nel lino tolto dalla macerazione e messo ad asciugare; mancano spesso, o sono rarissime, in terreni molto malarici. *Quindi è che si possono giudicare non legati alla malaria molti Protozoi e Chitridiacee parassiti delle Alghe. Parecchi Rizopodi ed Eliozoi sono speciali all'uno, od all' altro materiale malarico.* **COMUNI A TUTTI I MATERIALI MALARICI E COSTANTEMENTE PRESENTI IN TUTTI, TROVIAMO SOLTANTO LE SPECIE DEL GENERE AMOEBA E DI GENERI MOLTO AFFINI (HYALODISCUS, DACTYLOSPHAERIUM), CHE UNA VOLTA VENIVAN RIUNITI AL GENERE AMOEBA. COSÌ È CHE, PER ESCLUSIONE, SIAMO ARRIVATI A FORMULARE L' IPOTESI CHE, NEL GENERE AMOEBA IN SENSO LATO, DEBBANSI TROVARE I PARASSITI MALARICI.**

Due circostanze concorrono a far credere che i parassiti malarici in vita libera sian veramente compresi nel genere *Amoeba* s. l. Esse sono: I. Le Amebe una volta incistate in vita libera, non si poterono più far disincistare; II. Le Amebe si possono moltiplicare per divisione diretta (Boveri) come le Emamebe.

Ma sorge subito un' obbiezione alla nostra ipotesi.

Le amebe in discorso trovansi anche in paesi non mai sospettati malarici. Vi si trovano, è vero, ma in punti molto limitati ed in quantità infinitamente minore che nei luoghi malarici; e

fors' anche in condizioni non del tutto proprie per lo sviluppo della malaria. Quanto del resto bisogna andar guardigni nel dar valore alla nostra obbiezione, risulta evidente dal seguente fatto.

Uno di noi ha fatto ricerche a Rovellasca, che giace nel piano lombardo asciutto, e si ritiene paese non malarico. Trovò le amebe in vicinanza ad un prato artificiale, ad un piccolo stagno etc. Ciò scosse in lui la fede nell' ipotesi sopradetta, ma soltanto per un istante perchè constatò che anche Rovellasca è alquanto malarico se non per l' uomo, per gli uccelli, ed infatti trovò leggermente infettati dei passeri da pochi giorni usciti dal nido, e molto infettati dei giovani *Lanius collurio* presi in vicinanza del prato artificiale e, secondo ogni verosimiglianza, nati e cresciuti in questo locale.

L' autunno scorso si collocò in una camera, che si trova in una località non malarica, molta melma proveniente da luogo malarico. Gli uccelli (piccioni e passeri) sani posti in questa camera fino al dicembre non presentarono un' infezione malarica, che si manifestò invece molto estesamente nel resto dell' inverno. *Nella melma suddetta non trovavansi altri Sarcodini all'infuori delle Amebe.* Pur troppo l' esperimento fu interrotto.

Le amebe in discorso si incistano facilmente, e così incistate possono sollevarsi nell' aria atmosferica; così incistate si riscontrarono infatti, benchè molto raramente (ciò che forse dipende dal modo d' esame), tanto nella rugiada raccolta col metodo del Moscati, (palloni contenenti ghiaccio), quanto nelle cavità nasali di piccioni esposti per una o più notti in luoghi sicuramente malarici. Alcuni di questi piccioni dopo otto-dieci giorni trovaronsi infetti di parassiti malarici.

Così stando le cose, il ciclo dei parassiti malarici sarebbe questo. Certe amebe, che conducono vita libera, se arrivano a penetrare nel corpo degli uccelli e dell' uomo, vi si sviluppano, assumendo caratteri alquanto differenti da quelli dei loro progenitori in vita libera (dimorfismo, come è noto per es. per l'anguillula intestinale).

È verosimile che ad ognuna delle differenti specie di parassiti

malarici corrisponda una peculiare specie di Ameba in vita libera.

Vivendo le Amebe nei globuli sanguigni, si adattano ad un genere di vita eccezionalmente favorevole, e si riducono in condizioni così comode (mancanza di vacuoli contrattili, nutrimento pronto, non locomozione etc.), che poi riportate in vita libera non possono continuare a lottare per la vita.

Aggiungasi che nel sangue esse non assumono mai forme, le quali lascino credere alla possibilità di vita, foss' anche latente, fuori dell' oste: con ciò è in rapporto la mancante contagiosità della malaria.

Questa contagiosità manca tanto nell' uomo quanto negli uccelli. Importante si è d' aggiungere che nessuna infezione si ottenne mai nê inghiottendo sangue malarico (uomo, uccelli), nè dando a mangiar ad uccelli sani ed infettabili, uccelli vivi con parassiti malarici nè infine tenendo in gabbia uccelli sani, insieme ad uccelli ammalati.

Il Laveran espose il sospetto che le zanzare fossero l' ospite intermedio del parassita malarico. Noi obbiettiamo che le zanzare non s' attaccano agli uccelli e non si saprebbe quali altri insetti negli uccelli potessero sostituirle, non essendo affatto probabile che arrivino a ciò fare le Ornitomie; obbiettiamo inoltre che vi sono molti luoghi tormentatissimi dalle zanzare e punto malarici. Ma a parte queste obbiezioni, sta il fatto, dal Calandruccio constatato, che nell' intestino delle zanzare i parassiti malarici muoiono, senza ulteriormente svolgersi (ciò verificasi anche nelle sanguisughe). Resta perciò dimostrato senza fondamento il sospetto del Laveran, e quindi riceve sempre maggior appoggio l' ipotesi sopradetta che i parassiti malarici sono in vita libera sotto forma di Amebe.

Noi non possiamo entrare per ora in maggiori particolari; vogliamo però dire che le Amebe più comuni dei luoghi malarici sono la forma descritta da Penard come *Amoeba gracilis* (che corrisponde forse all' *Amoeba guttula* qual è stata descritta dal Perty), ed altre

forme appartenenti al gen. *Dactylosphaerium*, e che meritano ulteriori ricerche.

Colla questione dei parassiti malarici in vita libera si collega anche l'altra, che tenta rischiarare come l'uomo s'infetta di malaria.

Antica è la quistione se l' acqua potabile propaghi la malaria: molti autori sono per il si, molti per il no. Noi crediamo che le esperienze della scuola romana d' igiene concludano nettamente per il no.

Noi abbiamo tentato altri sperimenti.

Facevamo bere a molti piccioni rugiada raccolta col noto metodo del Moscati. Ciò sempre con risultamenti negativi. Come già questi sperimenti lasciavano preveder con sicurezza, più tardi del pari negativi riuscirono gli esperimenti fatti sull'uomo (sul Calandruccio e sul Grassi) bevendo 30-50 grammi di rugiada. Il Calandruccio inghiottì del pari impunemente masse considerevoli di melma proveniente da luoghi palustri.

APPENDICE

La stampa del presente lavoro era già quasi terminata, quando ricevemmo la rivista del Kruse (*Hygienische Rundschau* N. 9 1892) sullo stato presente delle nostre cognizioni intorno ai Protozoi parassiti.

Riguardo alla malaria, è strano che questo egregio A. ignori completamente i lavori del Labbè e del Mannaberg, i quali lo avrebbero dovuto far ricredere sopra alcuni fondamentali errori della sua Rivista (sterilità dei Drepanidi, negazione dell' esistenza d' un nucleo vescicolare). Taciamo di altre inesattezze bibliografiche, per es. il Kruse asserisce che noi abbiamo distinto due specie di parassiti malarici negli uccelli, e che il Celli e il Sanfelice ne distinsero tre, mentre in realtà noi per i primi pubblicammo che nei passeri

si trovano tre specie di parassiti malarici. Il Celli col Sanfelice giunsero in altri uccelli ad identica conclusione, *indipendentemente da noi*, come risulta dal fatto che essi comunicarono all'Accademia medica di Roma la loro Memoria, *proprio nello stesso giorno* in cui noi presentammo all'Accademia Gioenia di Catania una Nota preliminare nella quale veniva descritta la terza specie di parassiti malarici (le prime due erano state da noi precedentemente fissate).

A noi ha recato non poco maraviglia che l'A. suggerisca di far prolungate osservazioni sugli uccelli per farsi un'idea delle specie (varietà). Noi abbiamo appunto fatto quanto il Kruse desidera. Se il Kruse non ci presta fede, gli domanderemo perchè non mette egli stesso in pratica il proprio suggerimento ??

Aggiungeremo due altre brevissime osservazioni. Basta studiare una gimnospora per distruggere tutte le obbiezioni dell'A. intorno all'esistenza del nucleo. Basta esaminare l'intestino d'un *Termes lucifugus* per persuadersi della possibile coesistenza di parassiti affini in un medesimo oste.

Del resto il tempo è galantuomo, e noi aspettiamo col tempo la conferma delle osservazioni da noi fatte con lungo studio e grande amore.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

NOTA — Per brevità noi supponiamo che il lettore abbia presenti le Tavole dei lavori antecedenti al nostro sui parassiti malarici. E qui gli presentiamo quasi soltanto quelle figure, che sono necessarie a rischiarare il testo della nostra Memoria.

Le figure sono raggruppate in tante serie.

Ogni serie è indicata coll'abbreviatura Fig., seguita dal rispettivo numero d'ordine (Fig. 1, 2, 3..... cioè Figure della serie 1ª, 2ª, 3ª....).

Il segno ⌈ mostra dove ogni singola serie comincia.

Le singole figure vengono qui richiamate o con un numero romano corrispondente al loro posto nella serie, o con una lettera (*a, b, c*).

Le figure sono state copiate da preparati non coloriti, ovvero coloriti col bleu di metilene, colla fucsina, coll'ematossilina come mostrano i vari colori della Tavola.

Fig. 1. — Individui di *Haemamoeba malariae* (della quartana) in fasi vegetative. Risalta il nucleo vescicolare. Nelle figure VIII, XI e XV il citoplasma (protoplasma) è distinguibile in due strati.

Fig. 2. — Individui di *Haemamoeba malariae* (della quartana) quasi tutti in fasi riproduttive.

Le figure *a, a, a* rappresentano sezioni ottiche d'un individuo, che possedeva circa sette nuclei.

Le figure *b, b* rappresentano del pari un solo individuo, veduto su due differenti sezioni ottiche ed avente circa cinque nuclei.

Le figure *c, c* rappresentano individui in fase vegetativa.

Gl'individui XVII, XXI e XXIII sono forse anormali.

Fig. 3. — Eccezionali individui di *Haemamoeba vivax* (della terzana), i quali già a fresco mostravano il nucleo.

Fig. 4. — *Haemamoeba vivax* (della terzana). Le figure VII e VIII rappresentano due differenti sezioni ottiche d'un individuo avente quattro nuclei.

Fig. 5. — Individui di *Laverania malariae* adulti, eccetto forse quello rappresentato dalla figura I.

L'involucro della Laverania che vien formato dal globulo rosso, è stato rappresentato troppo sottile tanto in questa quanto nella figura seguente.

La figura I rappresenta una Laverania piccola, non sappiamo se adulta, o no: il residuo del globulo rosso è stato tralasciato. Il pig-

mento è sparso per tutto il citoplasma. Esso presentasi così sparso anche nella figura V.

La figura IV presenta una propagine (verso il residuo del globulo rosso), che ha l'apparenza d'uno pseudopodo.

In alcuni individui il nucleo, e con esso una porzione del protoplasma, sono spostati per artificio della preparazione. Nella figura XIV è stato tralasciato il pigmento.

Fig. 6. — Individui della *Laverania malariae* in fase riproduttiva. Nella figura *a* veggonsi tre gimnospore d'una Laverania segmentata che è stata rinvenuta nel sangue periferico e che possedeva non meno di otto gimnospore. Il protoplasma delle gimnospore è stato tralasciato.

Le figure I, II e III si riscontrarono nel sangue della milza. La figura IV rappresenta un globulo rosso copiato allo stesso ingrandimento a cui furono copiate le tre figure precedenti, e serve a dar un'idea della loro grandezza reale. Anche la figura X proviene dal sangue della milza: essa fu però copiata ad un ingrandimento un po' maggiore di quello delle figure I, II, III e IV.

Noi riteniamo che le figure I, II, III e X rappresentino Laveranie in segmentazione.

La figura XI e le seguenti (copiate da preparati a fresco, non coloriti) rappresentano Laveranie, che hanno due nuclei, ciascuno circondato da pigmento.

Le figure XV, XX e XXI mostrano propagini (apparenti pseudopodi, come nella figura IV della serie quinta).

Fig. 7. — *Haemamoeba relicta* del passero, in fase riproduttiva e vegetativa. Certi globuli rossi (VI, VII e XIV) si presentano di sbieco.

Fig. 8. — *Haemamoeba subpraecox* del passero, in segmentazione.

Fig. 9. *Haemamoeba subpraecox* della civetta.

La figura VII presenta due individui toccantisi. La figura VIII due individui fusi assieme (stadio successivo a quello della figura VII).

Fig. 10. — *Laverania Danilewsky* della civetta. Nelle prime otto figure spicca il nucleo vescicolare: il protoplasma si presenta molto alterato; il globulo rosso è stato tralasciato.

La figura *a* pare una figura di segmentazione ma in realtà non lo è, lo che si dimostrò colla colorazione artificiale.

Fig. 11. — Una *Laverania Danilewsky* del passero. Contiene oltre al solito pigmento oscuro, numerosi granuli d'un color giallognolo molto sbiadito.

Fig. 12. — *Laverania Danilewsky* del piccione. È colorito in rosso anche il nucleo del globulo rosso; questo nucleo presentasi per lo più elittico e distinguesi facilmente da quello vescicolare della Laverania. Nella figura V il nucleo del globulo rosso non è visibile.

Fig. 13. — *Haemamoeba subimmaculata* in fase vegetativa e riproduttiva.

Fig. 14. — *Drepanidium magnum.*

Fig. 15. — *Drepanidium ranarum.*

Fig. 16. — Sporozoi del rene della rana.

Fig. 17. — Individui dell'*Amoeba coli* incistati, e tutti in riproduzione, eccetto quelli rappresentati dalle figure I, XI e XIII.

INDICE

Bologna Lit. G. Wenk e Figli

Memoria VI.

Sull' azione biologica dell' acido mellico
del Prof. ANTONIO CURCI

Per proseguire nello studio della relazione tra l' azione biologica e la costituzione atomica degli acidi (1), mi sono occupato dell' acido mellico.

Dando uno sguardo generale all' azione degli acidi conosciuti in farmacologia, risulta che se tutti hanno in comune un' azione simile sul ricambio materiale, pochi fra essi esercitano un' azione diretta e speciale sul sistema nervoso. — E però reputo utile di cennare in succinto ciò che intendo per azione speciale degli acidi sul sistema nervoso. — Gli acidi, minerali ed organici, introdotti a gran dose nell' organismo, agiscono chimicamente per le loro proprietà acide, indipendentemente della costituzione atomica, perchè, mentre questa varia, essi hanno azione simile (vedi l. c.). Quest' azione chimica consiste nel neutralizzare e quindi diminuire l' alcali nello organismo e solo per questo, cosa ormai nota, segue una serie di disturbi nel ricambio materiale, cioè: diminuisce l' ossidazione; si abbassa la termogenesi e quindi diminuisce la produzione delle forze, le quali sostengono le funzioni; vengono a deprimersi le proprietà fisiologiche dei tessuti, e in conseguenza si ha debolezza e prostrazione generale, collasso, abbassamento della pressione sanguigna e indebolimento del cuore, paralisi graduata della respirazione e morte.—Talvolta, quali segni dimostrativi dell' alterato ricambio materiale, vi è glicosuria, albuminuria, azoturia ed eliminazione di prodotti ammoniacali.—In fine, come caratteristica anatomo-patologica, si osserva: la degenerazione grassa di alcuni parenchimi e di alcuni epitelî. Queste sono le note caratteristiche del-

(1) L' azione biologica dell' acido ossalico e dei derivati in relazione colla costituzione atomica—Atti dell' Accademia Gioenia. Vol. V. Serie 4.ª — La Terapia moderna 1892.

l' azione di un acido sull' organismo , la quale azione , mentre si esercita sopra gli albuminoidi del comune protoplasma con manifestazioni di depressione o paralisi generale , non spiega veruna influenza direttamente sul sistema nervoso ; anzi nell' azione di un acido il sistema nervoso non dev' essere considerato come attaccato, ma come un tessuto che rimanga indifferente alla detta azione dell'acido. Difatti, negli avvelenamenti fortuiti o in quelli sperimentali sugli animali, si osserva in generale che mentre l' acido spiega la sua azione sul soggetto, questo conserva tutte le funzioni nervose (motilità e sensibilità, psiche e coscienza fino all' ultimo della vita) sebbene gradatamente s' illanguidiscono. In breve, l'acido spiega la sua azione producendo depressione, senza agire direttamente e primitivamente sul sistema nervoso.—Intanto ho potuto notare che vi sono alcuni acidi i quali mai producono convulsioni, altri però alcune volte le producono , altri in fine le producono quasi sempre.

Tale azione convulsivante, non comune a tutti gli acidi, costituisce l' azione speciale e diretta sul sistema nervoso, ed è di essa che io intendo occuparmi.

È stato osservato nelle diverse ricerche sperimentali sugli acidi, che essi esercitano la loro azione chimica, avanti detta, specialmente sul globulo sanguigno rosso, per cui alterano il sangue, lo rendono improprio alla vita, e si è ammesso che le convulsioni in alcuni avvelenamenti per acidi siano conseguenza della discrasia e non un fenomeno per azione diretta dell' acido. Ora senza voler discutere se le convulsioni dipendano da fenomeno secondario della discrasia , o da altro fenomeno intraorganico , o da azione diretta sul sistema nervoso , non si può sconoscere la coincidenza fra tale azione convulsivante ed il numero degl' idrossili acidi di ciascun acido. Ed è già noto che da una parte negli acidi il carattere acido pare che derivi dagl' idrossili combinati con un radicale acido (p. e. azotile, solforile , fosforile, ecc. in quei minerali ; al carbonilo come carbossile in quelli organici), e dall'altra la basicità derivi dal numero di questi idrossili. Ed ecco che, in ordine a que-

sti due caratteri, noi troviamo che dall' acidità dipende la suddescritta azione comune a tutti gli acidi, qualunque essa sia la costituzione atomica, e dal numero degli idrossili o basicità pare dipenda l' azione più o meno convulsivante, già accennata.

Infatti gli acidi monobasici esercitano quasi sempre un' azione tutta depressiva, senza alcun fenomeno di eccitamento da parte del sistema nervoso; gli acidi bibasici il più delle volte esercitano azione solamente deprimente, ma alcune volte producono azione convulsivante (avvelenamenti acuti); mentre gli acidi tribasici, di cui si sono studiati l' ortofosforico ed il citrico, producono sempre notevoli convulsioni, a cui si accompagnano altri fenomeni di eccitamento del sistema nervoso animale e vegetativo. Ai tribasici io posso aggiungere l' acido borico, il quale, secondo mie esperienze, che publicherò, nelle rane produce convulsioni e abbondante ipersecrezione cutanea; nei mammiferi, iniettato alla dose di gr. 4 per chg. di animale, si comporta come un notevole agente nettamente convulsivante, determinando anche notevoli ipersecrezioni per forte eccitamento del sistema nervoso centrale; inoltre ho potuto osservare che aumenta la pressione arteriosa per eccitamento del sistema nervoso vaso-motorio; agisce poco come acido e relativamente non è tossico.

Risulta da tutto questo, che probabilmente l' azione dell' acido diventa tanto più intensa ed eccitante sul sistema nervoso, quanto più idrossili vi si contengono, e viceversa tanto meno si esercita sul sistema nervoso e si limita alla dealcalizzazione e depressione dei processi di ossidazione, quanto meno idrossili vi ha. Ora per stabilire se tale fatto si può elevare a regola generale, bisogna estendere lo studio ad altri acidi a quattro, a cinque e a sei idrossili. Mio desiderio è di studiare sotto tale punto di vista tutta questa serie di acidi; ma frattanto presento le esperienze sull' acido mellico.

L'acido mellico o mellitico è un acido a sei idrossili, $C_6(COOH)_6$, ed è l' acido benzo-esa-carbonico.

Esso si trova in natura sotto forma di mellato di alluminio in un minerale detto mellite, in cui fu scoperto da Klaproth nel 1789.

Si ottiene anche dalla ossidazione del carbone puro con permanganato di potassio (Schultze), e dall' ossidazione a freddo dell' esametilbenzolo con soluzione alcalina di camaleonte (Friedel e Crafts).

Anche nell' elettrolisi degli acidi diluiti e specialmente degli alcali, adoperando per elettrodi il carbone di storta, nasce acido mellico con acido idromellico e piromellico (Bartoli e Papasogli (1)). Quest' ultimo metodo è un bell' esempio di sintesi organica dalle materie minerali per azione delle forze fisiche.

L' acido mellico, da me adoperato per studiarne l' azione farmacologica, mi è stato fornito gentilmente dal Prof. Bartoli, ed è quello appunto preparato per sintesi coll' elettrolisi, per cui ho tutte le garenzie sulla purezza della sostanza.—L' acido mellico è molto solubile in acqua, e, per studiare la sua azione, l' ho adoperato libero e non salificato, per non complicare l' azione dell' acido con quella della base.

Esperienze sulle rane.

I.

A due rane esculente si sono injettate nelle ore 2: ad una 1/2 cg. di acido mellico; all' altra 1 cg. di acido mellico.

Immediatamente dopo l' injezione si ha leggiero eccitamento dovuto all' azione locale della sostanza.

2, 5. Nessuna modificazione—Eccitabilità normale, respirazione joidea, delle narici e dei fianchi molto attiva. Allontanando lo imbuto le rane tendono a fuggire.

2, 14. La rana trattata con 1 cg. di acido mellico è un po'

(1) Nuovo Cimento — 3ª serie—T. VIII, pag. 278.
Comptes rendus—T. XCIV, pag. 1339.
Annales de Chimie et de Physique—6ª serie—T. VII, marzo 1886.

lenta e rigida nei movimenti. Capovolta, fa sforzi per ritornare nella sua posizione normale.

L' altra trattata con 1/2 cg. è quasi normale.

2, 22. Rigidità più marcata al treno posteriore nella rana trattata con 1 centigrammo di acido mellico.

Capovolgendola, vi resta, però, se stimolata, ritorna nella sua posizione normale.

La rana con 1/2 centig. di sostanza ha l' apparenza di rana normale. Capovolta, ritorna con vivacità nella sua posizione.

2, 40. Allontanando l' imbuto, la rana non salta dal piatto (quella s' intende trattata con 1 cg. di sostanza). Capovolta fa sforzi di voltarsi, poi resta. Tolto l' imbuto non salta se non dopo stimolata. La rana trattata con 1/2 cg. invece è vivace e ritorna rapidamente nella sua posizione, se è capovolta.

3. Persistono gli stessi fatti.

4. I riflessi si mantengono anche nella rana con 1 cg. di sostanza, soltanto vi sono rimarchevoli l'indebolimento e la rigidità nei movimenti, quando si provocano collo stimolo meccanico, come pure una certa immobilità spontanea nella rana con 1 centigr. di acido mellico.

5. Identica osservazione, la rana con 1/2 centigr. non presenta nulla di anormale, e quella con 1 centigr. si mostra un po' debole, ma più ravvivata nei suoi movimenti.

La dimane furono trovate vive: la 1ª con 1/2 centigr. quasi normale; la 2ª con 1 centigr. invece un pochino più torpida.

II.

Rana esculenta del peso di 20 gr :

Ora 1, 50. Injezioni di 2 centigr. di acido mellico nelle estremità posteriori.

Fenomeni di ipereccitabilità dovuta all'azione locale irritante della sostanza.

" 2. La rana è rigida nei movimenti, ma eccitabile.

Ore 2, 25. La rana è rigida negli arti posteriori. Capovolta, fa sforzi per ritornare nella sua posizione normale ; ma non vi riesce.

„ 3. Le stesse manifestazioni. La rana, incapace di muoversi spontaneamente, stimolata, risponde con riflessi, ma deboli nell' arto non injettato; mentre l' altro injettato si mostra rigido e alquanto retratto.

„ 4, 30. Lo stesso come superiormente.

„ 5. Si tralascia l'esperienza per rivedere la rana la dimane.

La dimane fu trovata morta col cuore in ampia diastole, ma ancora eccitabile allo stimolo meccanico.

L' autopsia non diede nulla di rimarchevole. Pallore delle carni, fegato leggermente macchiettato giallo.

Arrossamento della località injettata con rigidità della parte. Le estremità digitali soltanto si muovono colla corrente elettrica.

III.

Ad una grossa rana del peso di 30 grammi si dà, alle ore

11, 35. centigr. 4 di acido mellico per injezione sottocutanea in tutte e due le cosce.

Fenomeni locali caustici immediati all' iniezione con eccitamento generale ed ipersecrezione della cute.

11, 40. Levando l' imbuto sotto cui sta la rana, non si allontana dal piatto spontaneamente e vi resta come stupefatta.

11, 45. Stimolata, la rana salta, ma senza uscire dal piatto. È ricoperta di abbondante secrezione vischiosa e spumosa.

11, 48. Fenomeni d' iperestesia. La rana, stimolata colla pinza in uno degli arti anteriori , grida. Contemporaneamente si ripiega sul dorso e segrega del liquido schiumoso dalla cute.

12, 8. Capovolgendola, ritorna nella sua posizione normale, ma non senza stento e con un po' di rigidità nei movimenti.

La rana, stimolata sul dorso, si solleva sulle quattro zampe, s' incurva e vi resta immobile.

12, 46. La rana è molto più intorpidita nel moto. La testa è ripiegata sul torace. Non ha movimenti spontanei. Quelli provocati presentano una rigidità marcata. Grida se è pizzicata, e nel tempo stesso assume la posizione di anzi descritta cioè si rialza sugli arti e si ricurva sul dorso.

3. Gli stessi fatti sopra descritti, ma intorpidimento più rimarchevole nei movimenti.

Il 2° giorno dopo l' iniezione è depressa, rigida negli arti e immobile. Anche stimolata e pizzicata, non si allontana dal piatto.

Lascia distendere gli arti con molta facilità e li ritira poi con lentezza e con certa rigidità.

Nel 3° giorno è depressa, gli arti posteriori più rilasciati. Rivoltata, ritorna con molta difficoltà nella posizione normale. Respirazione joidea persistente, pelle secca appiccicaticcia. Pupilla ampia. Si notano delle contrazioni fibrillari agli arti posteriori, che talvolta si mostrano come veri spasmi muscolari. La rana è tumida anasarcatica.

Al 5° giorno la rana muore.

Praticata l' autopsia, si trova il cuore arrestato in diastole ed è ancora eccitabile. Il fegato è degenerato in grasso (vero fegato noce-moscato).

Muscoli bianchi, flaccidissimi. Edema generale. Versamento abbondante di liquido nel cavo toraco-addominale. Gli organi addominali come pure i vasi cutanei si presentano congesti.

Eccitando lo sciatico si hanno contrazioni energiche. Le stesse contrazioni se si eccitano i muscoli direttamente o se si applicano i reofori sulla colonna vertebrale.

IV.

A due rane si sono injettati nella coscia alla ora 1 p. m.: ad

una 2 centigr. di acido mellico in soluzione acquosa, all' altra 3 centigr. della stessa sostanza.

Immediatamente dopo si hanno fatti di eccitamento per azione locale.

1, 14. Le rane conservano il loro centro d' orientamento ed entrambe, se stimolate colla pinza, si ripiegano sulla schiena come le rane iperestesiche.

1, 26. Coricate sul dorso, ritornano nella loro posizione normale. Si nota una leggiera secrezione spumosa fra la piegatura degli arti. Riflessi vivaci in entrambe.

1, 52. Le rane si mostrano molto più depresse, prive di movimenti spontanei e sono rigide nei movimenti provocati. Messe supine, ritornano con stento nella posizione normale.

2, 53. Stato di depressione più marcato, rigidità dei movimenti. Le rane non ritornano da supine alla loro normale posizione.

3, 45. Persistenza dei riflessi ma molto indeboliti e le due rane si presentano paretiche. Si ha solo persistenza della respirazione joidea.

Le due rane morirono successivamente l' una il 2° giorno e l' altra il 3° giorno dopo la injezione.

Entrambe all' autopsia diedero: degenerazione grassa del fegato e stato edematoso degli arti posteriori. — Cuore arrestato in diastole ed ineccitabile.

V.

Ad una rana di media grossezza, si sono injettate 3 centigr. di acido mellico sotto la cute alle ore 1, 55.

Ore 3. La rana è priva di movimenti volontarj nel senso che spontaneamente non si allontana dal sito dove si trova, tranne che per lo stimolo meccanico o per la punzecchiatura colla pinzetta. Però capovolta fa sforzi per ritornare nella posizione normale, ma non vi riesce.

" 4. La rana è paralizzata completamente. Capovolta resta.

Esiste qualche riflesso che si mostra con lieve contrazione spastica dei muscoli. Persiste la sola respirazione joidea.

Ore 5. Identico stato. Si sospende l' osservazione.

La dimane fu trovata morta col cuore in ampia diastole, ma ancora eccitabile allo stimolo meccanico. L' autopsia diede pallore delle carni, fegato macchiettato giallo per degenerazione grassa a chiazze.

Arrossamento della parte injettata con rigidità della stessa. L' eccitabilità elettrica si trasmette soltanto alle estremità digitali, nel resto nulla.

VI.

Ore 1 p. m. Injezione di 1 centigr. d'acido mellico in una coscia d' una rana esculenta.

Leggiero eccitamento immediato alla injezione per l' azione locale della sostanza.

„ 1, 28. Nulla di rimarchevole. Si injetta 1 centigr. di acido mellico.

„ 1, 50. Rana un po' depressa, non si sposta dal suo sito. Messa in posizione supina vi resta, però se eccitata meccanicamente colla pinza ritorna nella sua posizione normale. Atti respiratorii joidei e dei fianchi ampî e molto attivi. Nessuna modificazione nella secrezione cutanea.

„ 2, 28. Altra injezione di 1 centigr. d' acido mellico.

„ 2, 37. Stupore e torpore molto marcato.

„ 2, 45. Debolezza nei movimenti. Stimolata e pizzicata, non salta fuori dal piatto.

„ 3, 16. Depressione marcatissima. Debolezza nei movimenti muscolari. Capovolta, rimane ancorchè la si stimoli meccanicamente. Leggiere contrazioni fibrillari agli arti posteriori.

Ore 4. Rigidità degli arti injettati. Rana paralizzata, si ha solo qualche riflesso ma raro, seguìto da contrazioni fibrillari dei muscoli della coscia.

„ 4, 25. Si sospende l'osservazione nelle identiche condizioni. La dimane fu trovata morta.

VII.

Rana esculenta col cuore allo scoperto fissata su di una tavoletta con delle funicelle.

Ore 11, 47. Pulsazioni 10 in 1/4 di minuto primo.
„ 12, 17. „ 10 „ „
„ 12, 22. „ 10 „ „
„ 12, 24. Injezioni di 2 mg. di acido mellico.
„ 12, 35. Pulsazioni 10 1/2 in 1/4 di minuto primo.
„ 12, 40. „ 11 „ „
„ 12, 47. „ 11 „ „ sistole un po' indebolita.
„ 12, 56. Pulsazioni 11 „ „
„ 12, 58. Si pratica l' injezione di 5 mg. di acido mellico.
„ 1, 2. Sistole debole. Puls. 10 in 1/4 di minuto primo.
„ 1, 9. Pulsazioni 10 „ „ „
„ 1, 35. Pulsazioni 10 „ „ „ sistole debole, diastole più ampia.
„ 1, 37. Injezioni di 5 mg. di acido mellico.
„ 1, 40. Sistole debole. Puls. 9 in 1/4 di 1'.
„ 1, 54. „ „
„ 2, 24. Pulsazioni 9 in 1/4 di minuto primo. Diastole ampia, sistole indebolita.
„ 2, 26. Iniezioni di 1 centigr. di acido mellico.
„ 2, 32. Pulsazioni 8 in 1/4 di minuto primo. Debolezza marcata del cuore.
„ 2, 52. Pulsazioni 6 in 1/4 di minuto primo.

Ore 3, 58. Pulsazioni 4 in 1/4 di minuto primo. Cuore vuoto di sangue, sistole e diastole appena marcata.

„ 5. Cuore arrestato in diastole ma vuoto quasi di sangue.

Esperienze sui cani.

Esp. I.—Cagnolino del peso di chg. 2,700 razza inglese bastarda ore 12, 50. respirazione 22, polso 118 in 1'.

Ore 1 p. m. Injezione di 0, 50 di acido mellico per la via sottocutanea.—Azione irritante locale.

„ 1, 14. Pulsazioni 126.—Resp. 24.

„ 1, 40. Nessun fenomeno, il cane mostrasi normale. Pulsazioni 122.—Respirazione 26. Pupilla normale.

Ore 2 p. m. Nulla di modificato. Si pratica l'injezione di 1 gr. di acido mellico sotto la cute. Gridi dell'animale, il quale mostra segni di sofferenza per l' azione locale della sostanza. Respirazione 24. Puls. 132.

„ 2, 14. Respirazioni 26-27. Pulsazioni 130.

Finora il cane non presenta niente di notevole, tranne un po' d' impallidimento delle mucose.

„ 2, 40. Il cagnolino sta accovacciato , ma non sonnecchia. Mostra leggiera depressione. Però chiamato, si scuote.

„ 3, 10. Non presenta altri fatti in più di quelli precedentemente descritti. — Impallidimento delle mucose. Respirazione 26. — Pulsazioni 132.

„ 3, 20. Injezione di 2 gr. di acido mellico sotto la cute.

„ 3, 42. Convulsioni.—Opistotono. — Arresto del cuore prima del respiro.

L' autopsia diede pallore delle mucose e dei muscoli. Stato congestivo del fegato , intestini, milza e reni. Sangue del cuore destro rosso rutilante. Cervello congesto.

Esp. II.—Cane bastardo di chg. 5.

„ 1, 23. Pulsazioni 100, atti respiratorj 16.

Ore 1, 35. Injezione sottocutanea di 1 grammo di acido mellico in soluzione acquosa.

„ 1, 58. Pulsazioni 84 ampie e forti. Respirazione 20.

„ 2, 2. Leggieri tremori e più del capo. Un po' di midriasi.

„ 2, 15. Pulsazioni 84. Respirazioni 20.

„ 2, 22. Continuano i tremori.

„ 2, 30. Polso rallentato sino a 78. Il cane mostra depressione e tende ad accovacciarsi. Persistenza di tremori.

„ 2, 39. Vi è ansia, agitazione. Tremori e depressione. Impallidimento delle mucose, specie della mucosa gengivale. Il cane non trova riposo in nessun posto dove si adagi.

„ 3. Il cane si lamenta, sta volentieri accovacciato, ha delle leggiere scosse alle cosce.

„ 3, 27. Pulsazioni 86, polso ancora ampio e forte. Il cane sta accovacciato, come disposto a dormire, ha dei tremori lievi. Atti respiratorj 20.

„ 4, 5. Il cane sta accovacciato, ma non dorme. È depresso. Atti respiratorj 20. Pulsazioni 100.

„ 4, 27. Identico stato.

„ 5, 15. Depressione. L' animale ha vomito di liquido schiumoso e mucoso. Poi riviene; ma sempre depresso. Respirazione 24. Pulsazioni 115.

„ 5, 40. Si tralascia l' osservazione lasciando l' animale nelle stesse condizioni per rivederlo la dimane.

„ 8, 20 ant. La dimane il cane si mostra abbattuto. Sta volentieri accovacciato , non mostra nessuna vivacità. Atti respiratorj 14. Pulsazioni 94.

Non vuol mangiare non ha neanche bevuto, nessuna emissione d' urina. Il polso è depresso. Stimolato l' animale a camminare anche privo del laccio, non si vuol muovere dal sito dove giace, appena fa pochi passi, si rincantuccia.

Ore 2. Vomito di liquido schiumoso e viscido.

„ 4. Pulsazioni 104. Respirazioni 15. Polso debolissimo. Respirazione interrotta.

Morì la sera del 3° giorno.

L' autopsia diede: degenerazione grassa muscolare di un certo rilievo. Polmoni normali. Cuore in diastole ricolmo di liquido sanguigno e grumi. Degenerazione grassa anche del muscolo cardiaco.

Vescica vuota d' urina. Reni congesti. Fegato leggiero degenerato in grasso e congesto.

Esp. III.—Cagnolino bigio di chg. 3. Polso 140.

All' ora 1 s' inietta sotto la cute 1 gram. di acido mellico.

Alle 2 salivazione, tanto da colare saliva dalla bocca.

Poi non ha presentato altro—Il giorno appresso ha vomitato parecchie volte — Il polso 92, lento, piccolo e debole.

1, 55. S'inietta gr. 1, 50 di acido mellico sotto la cute.

4. È abbattuto, si duole molto; ma niente paralisi di membra. Nella notte seguente è morto senza sapere con quali sintomi.

Nei punti d' iniezione necrosi vaste.

Esp. IV.—Cane bastardo di chg. 6.

Temperatura 39, 7. Polso 110. Respirazioni 18.

Ore 12, 35 Injezione sotto la pelle di 1 gram. di acido mellico.

„ 1, 12. Non si osserva nulla di rimarchevole. Si injetta un altro gr. di acido mellico in soluzione molto diluita.

„ 1, 25. Il cane è ansante. Si lamenta fortemente e si adagia, poi si rialza, si poggia al muro e si lagna.

„ 1, 31. Polso molto accelerato 170.

„ 1, 40. Temp. 38°, 9. Polso 156.

„ 1, 15. Vomito di sostanza alimentare.

„ 1, 55. Polso 170. Respirazioni 30. Il cane è depresso, sta volentieri adagiato, lo sguardo fisso. Notasi iperemia della congiuntiva.

„ 2, 15. Vomito.

„ 2, 18. Il cane beve volentieri.

„ 2, 32. Polso 188, celerissimo, piccolo. Ha tremiti per tutto il corpo. Atti respiratori 24.

„ 2, 58. Tremori generali. Leggiera midriasi.

Tremiti delle labbra. Pallore della mucosa della bocca. Temp. 38°, 3.

Ore 3, 1. I tremori si fanno più risentiti.
Distende il cane con una certa rigidità gli arti anteriori. Pallore anzi quasi cianosi della mucosa boccale. Secchezza rilevante della mucosa gengivale.

„ 3, 46. Persistenza di tremiti. Convulsioni.
Il cane sta in seguito molto prostrato. Ha tremiti e qualche scossa.

„ 3, 55. Trascinato colla catena puntella gli arti con contrazioni rigide dei medesimi; poi dopo pochi passi cade ed è assalito da un accesso convulsivo leggermente tonico.

„ 4, 9. Puls. 150. Continui tremiti. Prostrazione.

„ 4, 35. Si tralascia l'osservazione mentre il cane giace supino sul tavolo di vivosezione. Ha tremori ancora persistenti in tutta l'estensione del corpo. Leggiera midriasi. Pulsazioni 160. Temp. rettale 37°. Si dispone al di sotto del tavolo una vaschetta per raccogliere le urine del cane nel caso che orinasse.

La mattina fu trovato morto. Le estremità distese e rigide. La testa un po' contratta indietro.

Si pratica l'autopsia. Si trovano i muscoli di color normale, ma un po' flaccidi. Fegato enormemente tumido ed iperemico. Vescica biliare ricolma di bile. Reni congesti fortemente. La vescica urinaria contiene 40 grammi di urina.

Questa non dà nessuna reazione col percloruro di ferro.

Si consegnano le urine al Prof. Bartoli per constatare se vi fosse presenza di acido mellico.

Il risultato fu positivo. (1)

(1) Queste esperienze furono fatte e riferite dall' assistente D.r Gaetano Sanfilippo.

ESPERIENZA SULLA CIRCOLAZIONE DEL SANGUE

Cane previamente curarizzato di chg. 7.

Acido mellico gr. due. — Acqua gr. 200. — Iniezione nella giugulare.

ORA	PRESSIONE mm.	OSSERVAZIONI
2, 3	75	1ª Iniezione lentissima di 10 grammi di soluzione contenente cg. 10 di sostanza.
2, 4	90-95-100	
2, 5	90-95	
2, 6	90-95	
2, 12	85	
2, 15	85-90	Dopo la 1ª iniezione la pressione sanguigna si è innalzata fino a mm. 100 oscillando tra mm. 85 e 100.
		2.ª Iniezione di cg. 10.
2, 16	105	
2, 17	95-100	
		3.ª Iniezione di cg. 10.
2, 17	105	
2, 18	120-130-140-145	Grandi oscillazioni del polso.
2, 19	130	Poi la pressione si abbassa sino a mm. 80-75.
2, 21	95-100-105	
		4.ª Iniezione di cg. 10.
2, 22	105-110-120	La pressione subisce un abbassamento sino a 90-80 mm.
		5.ª Iniezione di cg. 10.
2, 24	100	
2, 25	130-140-150-155	Polso rallentato e ampio, la pressione si abbassa sino a mm. 80.
		6.ª Iniezione di cg. 10.
2, 26	90-100-110	
2, 26 ½	110-120-135	

		7.ª Iniezione di cg. 10.
2, 27	135	
2, 27 1/2	115-130-155	Poi scende sino a mm. 90 e risale sino a mm. 145.
2, 28	135-140	La pressione scende a 85 mm.
		8.ª Iniezione di cg. 10.
2, 29 1/2	110-120	
		9.ª Iniezione di cg. 10.
2, 30	140	
		10.ª Iniezione di cg. 10.
2, 31	135-155-160	La pressione scende a 85 mm.
		11.ª Iniezione di cg. 10.
2, 32	135-155	La pressione scende a 95 mm.
2, 33	140	La pressione scende a 75 mm., si osservano forti pulsazioni oscillanti.
2, 33 1/2	80-100-130-160	
2, 34	110	
		12.ª Iniezione di cg. 10.
2, 34	120-(90)-120	
2, 34	130-140-162	Poi scende mano mano sino a mm. 65.
		13.ª Iniezione di cg. 10.
2, 34 1/2	80-100-130-150-162	Poi la pressione va a mm. 62.
2, 35	140	Rallentamento del polso.
		14.ª Iniezione di cg. 10.
2, 36	130	
2, 37	120-115	La pressione scende a mm. 70 il polso è rallentato.
2, 38	110-105	
2, 39	120-145	Si abbassa a mm. 85.
		15.ª Iniezione di cg. 10.
2, 40	120-115	Polso rallentato.
		16.ª Iniezione di cg. 10.
2, 40 1/2	120-130	Solito rallentamento. Fatta l'iniezione, la pressione aumenta, poi si riabassa sino all'iniziale, per poi, con grandi oscillazioni, risalire *quasi* al suo maximum.
2, 41	135-140 (70)-120 135-110	

Ora	Pressione	Osservazioni
		17.ª Iniezione di cg. 10.
2, 43	100-70-100-130-150	Rallentamento di polso.
		18.ª Iniezione di cg. 10.
2, 44	130-(70)-130-(75)-135	Si abbassa sino a 70 mm.
		19.ª Iniezione di cg. 10.
2, 46	125	
		20.ª Iniezione di cg. 10.
2, 48	130-155-130	

N. B. Da ore 2,48 a ore 2, 55 la pressione si mantiene stazionaria fra mm. 120-125.

Ora	Pressione	Osservazioni
		1.ª Iniezione di cg. 20.
2, 56	140	
2, 57	130-100-90	Rallentamento del polso.
		2.ª Iniezione di cg. 20.
2, 59	40-90-120	Polso irregolare e fortemente ampio.
3, 0	80-50-90	Perdura il rallentamento del polso.
		3.ª Iniezione di cg. 20.
3, 2	70-40	Polso piccolo.
3, 4	30-60	Piccole pulsazioni.
3, 5	60-70-40	
3, 6		4.ª Iniezione di cg. 20.
3, 7	30	Polso piccolissimo e lento poi ritorna alle condizioni di prima.
3, 8	30	
3, 10	50-80-120-140	
		5.ª Iniezione di cg. 20.
3, 10 ½	140-135	
3, 11	135-100-70-25	
3, 14	40-50	
3, 15	Eccitando il nervo crurale la pressione aumenta poco: da 40 mm. sale a 90 mm. Il polso si eccita poco.	

		6.ª Iniezione di cg. 20.
3, 20	50-60-80-90	Poi scende a mm. 40.
3, 21	95-40	
		7.ª Iniezione di cg. 20.
3, 24	30-50	Per ognuna di queste ultime iniezioni oltre l'abbassamento notasi la tendenza all' arresto del cuore.
		8.ª Iniezione di cg. 20.
3, 26	40-30-20	Polso filiforme.

La corrente elettrica produce leggerissimo eccitamento. Il polso è lentissimo. Il cuore pulsa insufficientemente. La pressione scende sempre da 20 a 15, a 10 e poi il cane muore per arresto del cuore. Complessivamente, per ottenere lo arresto del cuore, si è dovuto iniettare gr. 3, 60 di sostanza, in ragione di circa gr. 0, 514 per ogni chg. di animale.

RIASSUNTO E CONCLUSIONE

Da tutte queste esperienze chiaramente emerge quanto segue :

1. L' acido mellico nelle rane produce torpore, depressione, ipereccitabilità e contrazioni fibrillari dei muscoli ; e, quando la sostanza può spiegare la sua azione per un certo tempo, si ha la degenerazione dei parenchimi. La morte avviene per un' alterazione indefinibile ma generale dei tessuti, in seguito alla quale sopprav-viene la paralisi respiratoria e circolatoria, e quindi la morte.

Nei cani l' acido mellico produce depressione generale, abbassamento della temperatura, pallore delle mucose e poi cianosi, insomma azione dell' acido e nello stesso tempo si osservano tremori, convulsioni generali cloniche e toniche. Inoltre agisce sugli organi della circolazione, e dapprima aumenta la pressione arteriosa con contemporaneo rallentamento del cuore, poi l' abbassa e allora il cuore è debole ed irregolare con tendenza alla paralisi: colla pressione arteriosa diminuita, si nota che i riflessi vaso-motori indeboliscono sempre più, perciò il sistema nervoso vaso-motorio e cardiaco diviene ineccitabile.

2. L' acido mellico, oltre l' azione eccitante sul sistema nervoso suddetta, ha però l' azione comune degli acidi, ed un potere tossico pari a quello dell' acido ossalico.

3. Da tutto quanto ho detto di sopra io credo poter concludere, (senza discutere se l' azione degli acidi sul sistema nervoso dipenda, come è comune opinione, dalla discrasia e dalla deficiente funzione del sangue, o dall' idrogeno degl' idrossili, giacchè io in altri lavori (1) ho dimostrato che questo elemento agisce da forte eccitante in molti composti) che detta azione sul sistema nervoso si rende più costante e più evidente coll' aumentare il numero degl'idrossili nei diversi acidi.

Dal Laboratorio di Farmacologia Sperimentale della R. Università.

Catania, luglio 1892.

---

(1) *L' azione biologica dell'idrogeno e del carbonio secondo le funzioni chimiche.* Bull. delle Sc. Med. Bologna, serie VII, vol. I.

Relazione tra l'azione biologica e la costituzione atomica ecc.: Il Progresso Medico, Napoli, 1890.

Rudimenti della nuova farmacologia razionale. Tip. Francesco Galati, Catania 1890.

Ricerche farmacologiche sulla serie furfurica. La Terapia Moderna, 1890.

Azione e trasformazioni del Toluene nell' organismo. Annali di Ch. e Farmacologia, 1891.

L' azione biologica dell' azoto secondo le funzioni. La Terapia Moderna, 1891.

L' azione in rapporto alla costituzione atomica della saligenina, della salicina, della populina e della elicina. Annali di Chim. e Farmacol. vol. XIV, serie IV, 1891.

Memoria VII.

L'Azione biologica dell'acido ossalico e dei derivati in relazione con la costituzione atomica

per il Prof. ANTONIO CURCI.

Se uno cerca farsi un concetto preciso sulla qualità dell'azione biologica dell' acido ossalico, da ciò che hanno pubblicato Tossicologi e Farmacologi, si troverà alquanto imbarazzato. Pare dalle numerose osservazioni che sul fondo dell' azione, comune agli acidi, vi sia una speciale dell' acido ossalico, tanto per la tossicità quanto per il genere.

Lasciando da parte i molti casi di avvelenamento per acido ossalico e per ossalati, in cui l' azione varia per molte circostanze, prendiamo in considerazione le ricerche fatte sugli animali e specialmente quelle più recenti di Kobert e Küssner e di Koch, in cui si nota che gli esperimentatori hanno adoperato l' ossalato di sodio. E leggendo le loro esperienze si scorge subito , che i sintomi di eccitamento sulle diverse funzioni nervose sono caratteristiche del sodio e che a questo elemento debbono attribuirsi (1), mentre sono stati messi in conto dell' acido ossalico.

(1) Che il sodio, come ogni altro elemento per sua natura e non per le proprietà fisico-chimiche dei suoi composti, abbia azione eccitante sul sistema nervoso, donde fenomeni convulsivi generali e di eccitamento delle diverse funzioni, è il fatto che io, in base ai lavori altrui e miei, ho messo in rilievo ed è oramai indiscutibilmente dimostrato. In proposito vedi i miei lavori: 1° Sull' azione biologica dei principali metalli alcalini ed alcalino-terrosi *(Gazzetta degli Ospitali 1. Luglio 1885, N. 52)*; 2° Alcune ricerche sul meccanismo di azione dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi *(Annali di Chimica etc. vol. III, Serie IV, 1886, e vol. V, Serie IV, 1887)*; 3° La Farmacologia secondo la legge periodica della Chimica, Messina 1887 (e *La Terapia Moderna, 1888)*.

Ma in contrapposto Ivo Novi nei suoi lavori: La concentrazione del sangue come condizione di stimolo etc. *(Lo Sperimentale, 1887)*; Influenza del cloruro di sodio sulla composizione chimica del cervello *(Bullettino delle Scienze Mediche di Bologna, Serie VII, vol. 1, 1890)*, crede di dimostrare che il cloruro di sodio, in soluzione al 10 0/0, introdotto nel sangue, sottragga

Con ciò tutti siamo venuti alla conclusione che l' acido ossalico abbia una forte azione tossica, con una deprimente, narcotica e convulsivante e perciò alquanto diversa da quella comune degli acidi in generale.

È noto che gli acidi sottraggono alcali all' organismo, attaccano il globulo sanguigno e deprimono il potere ossidante dei tessuti; in seguito a ciò la produzione delle energie diminuisce e le funzioni s' indeboliscono, la temperatura si abbassa, il cuore ed i vasi si paralizzano e la pressione sanguigna scende, si ha generale prostrazione, collasso, azoturia, talvolta gluicosuria, senza paralisi evidente e primitiva del sistema nervoso e muscolare, le cui funzioni illanguidiscono secondariamente, ma persistono, indebolendosi gradatamente sino all' ultimo della vita e la morte insomma,

---

acqua ai tessuti (ciò non vogliamo mettere in dubbio) e che per tale disidratazioneecciti il sistema nervoso, non per altro. Quindi secondo ciò sarebbe escluso il sodio. Se sono accettabili le altre conclusioni delle interessanti esperienze, non lo sono del pari quelle che riguardano la mia quistione e mi permetto di dire: che se la concentrazione del sangue o la disidratazione dei tessuti, ma non il sodio fosse la causa della grande azione eccitante, si dovrebbe avere sempre lo stesso effetto ogni volta che si usasse un sale avido di acqua e perciò disidratante i tessuti, qualunque fosse l' elemento basico di esso sale. Così i cloruri di calcio, di magnesio e di stronzio, i quali sono molto più avidi di acqua e perciò più disidratanti del cloruro di sodio, potrebbero bene servire per risolvere la tesi del D.re Ivo Novi, e tra essi specialmente quello di Stronzio, perchè ha poca azione tossica e può quindi essere iniettato in gran dose efficace per sottrarre acqua ai tessuti. Sarei desideroso di sapere se con questi cloruri si avessero pure convulsioni, ad onta che, come altri ed io abbiamo dimostrato, *Ca, Mg,* e *Sr* abbiano azione paralizzante sul sistema nervoso animale in senso contrario al sodio. Io iniettai sotto la cute ad un cane gram. 45 di $Sr\text{-}Cl^2$ in soluzione al 10 0/0 e vidi: *sete inestinguibile,* ma debolezza, rilasciamento, indebolimento della sensibilità e infine paralisi generale (La Farmacologia secondo la legge periodica ecc.). Oltre di ciò è da notare che non in tutte le esperieuze del 2° lavoro, l' A. ha trovato diminuito il contenuto di acqua del cervello, p. e. l' esperienza 3.ª, 12.ª e 13.ª; in alcune altre la diminuzione è di poco conto, p. e. l' 8.ª, 10.ª e 11.ª, in cui l' A. si sforza di trovare le ragioni della eccezione. Infine è da notare il fatto, dichiarato dall' A. stesso, che la disidratazione si ottiene colla iniezione di 2 a 4 cm^3 (della soluzione al decimo) per chg. d' animale e che poi diventa più debole da 4 cm^3 in su, finchè non si nota più a dosi molto elevate. Intanto è da osservare che mentre non vi è più disidratazione, si ha però l' azione convulsivante. Insomma per ora io posso sempre concludere che è quistione di dose e che non è la disidratazione dei tessuti nervosi la causa stimolante, ma bensì è il sodio, il quale esplica sempre la stessa azione in tutti i suoi sali ad acido minerale o ad acido organico ed anzi meglio in questi ultimi che nel cloruro, solfato, nitrato, ecc., in tutti dico alla media dose di 1, 50 a 2 gram. per chg. nella vena, sebbene essi sieno differenti per avidità di acqua e per potere disidratante.

Un lavoro poi del D.r Fausto Faggioli sull' azione comparata del ferro e metalli affini *(Ar-*

succede per la paralisi delle funzioni vegetative e propriamente della vita protoplasmatica. Se l' azione è prolungata vi è degenerazione grassa degli organi. In conto degli acidi (quelli studiati) non si può parlare affatto di azione narcotica e anestesica e convulsivante, come si è detto dell' acido ossalico. Essi non hanno azione diretta primitiva sul sistema nervoso come sarebbe il caso dell' acido carbonico, citrico e mellitico. Perciò l' acido ossalico avrebbe un' azione diversa, cioè agirebbe sul sistema nervoso doppiamente da paralizzante e da eccitante, se fosse vero quello che si è detto.

Intanto il nostro scopo è di volere sapere se vi sia relazione tra l' azione e la costituzione atomica dell' acido ossalico coi suoi derivati, ed inoltre se l' acido ossalico agisca per uno dei suoi elementi componenti o per il complesso della molecola o per le pro-

chivio per le Scienze Mediche, vol. XV, N. 20) sugli organismi inferiori tende a volere abbattere la mia Farmacologia secondo la legge chimica, non che il principio della correlazione tra azione e natura dell' elemento. Egli, l' A., ha visto che il ferro favorisce lo sviluppo dei microrganismi, che il manganese ha debole ma alquanto somigliante azione, mentre nichelio e cobalto ne sono contrarii. Questi elementi agiscono così differentemente nei citrati, carbonati, ossidi e cloruri, mentre nei tartrati doppii si trovano tutti simili e micidiali. Egli conclude non esservi somiglianza di azione fra elementi affini nelle proprietà fisico-chimiche, che l' azione dipende dal composto non dall' elemento e che non si può parlare di una farmacologia minerale secondo la legge periodica della Chimica. Io non posso fare l' esame minuto di questo vulnerabile lavoro, perchè non mi riguarda, ma mi limiterò a fare due osservazioni. Una è che in tali studi comparativi è necessario prendere per tipo principalmente le funzioni nervose degli organismi superiori, perchè suscettibili di uno studio minuto e perciò più paragonabile; intanto l' A. ha dispregiato appunto questo e si è fissato sullo sviluppo degli organismi microscopici, sul complesso quindi delle funzioni vitali a noi ignote e non decifrabili ancora di tali esseri. Sarebbe lo stesso che prendere una diecina di cani o di conigli o di pesci e immergerli nella soluzione medicamentosa e vedere poi come si sviluppano? L' altra è che l' A. ha usato preparati inopportuni, perchè chi non sa che i cloruri, ossidi, carbonati, citrati ecc. dei metalli pesanti in contatto di sostanze organiche si alterano, spesso si precipitano decomposti, per cui non si può sapere più se agiscono o non e quali modifiche producono nei liquidi di coltura? Condizioni mal determinate e non determinabili. I sali doppii se non sono i migliori, sono i più preferibili e questi avrebbero fatto vedere le analogie e le differenze nell' azione degli elementi, se l' A. li avesse meglio studiati nel loro comportamento. Infine debbo dire che l' avere trovato non somiglianti il nichelio ed il cobalto col ferro sullo sviluppo degli esseri inferiori (!) non basta ad abbattere una veduta generale e criticare la classifica di Mendeleieff e L. Meyer ed il corrispondente studio farmacologico. Strana pretesa poi quella di volere trovare i tre suddetti elementi in tutto simili; allora sarebbero uno solo, sarebbe inutile ogni classifica degli esseri della natura, se non ci fossero somiglianze e differenze! E dire che l' A. su tali basi di sperimentalismo e di logica intende fondare un novello indirizzo della Farmacologia!

prietà chimiche di acido. Per fare ciò è necessario stabilire il vero genere di azione dell' acido ossalico e prima di tutto ricordare certi dati principali delle mie teorie.

Nei miei lavori precedenti (1) io sono partito dal principio, che ogni elemento ha una data azione biologica propria e che l' azione dei composti è la risultante delle azioni dei componenti (con somma o sottrazione) ed ho cercato dimostrare e studiare, fin dove ho potuto, l'influenza favorevole o contraria che gli elementi componenti esercitano gli uni su gli altri nei composti, e se l'azione più o meno si manifesta o si occulta.

Io ho stabilito e per la prima volta dimostrato, che il carbonio ha azione paralizzante; che l' idrogeno ha azione fortemente eccitante (simile al sodio ed al litio); che l' azoto ha azione paralizzante simile al carbonio, ma molto più debole; che l' ossigeno è inerte ed anche fa perdere l' azione a quegli elementi, a cui si combina con tutte le sue valenze.

Io ho trovato che alcuni gruppi atomici, passando da un composto all' altro, manifestano azioni caratteristiche dovute all'elemento predominante, come se ciascun gruppo fosse un solo elemento: p. e. un idrocarburo, C^nH^n, agisce da paralizzante per il carbonio, un idrossile, *OH,* od un ammide, NH^2, agisce da eccitante per l' idrogeno, un aldeide, *CHO,* agisce da debole paralizzante per il carbonio indebolito dall' ossigeno, un carbonilo, *CO,* non ha più l' azione paralizzante del carbonio, il quale sarebbe reso inerte dall' ossigeno, ecc. ecc. e tante altre particolarità, che si possono rilevare dai miei lavori.

(1) L' azione biologica dell' idrogeno e del carbonio secondo le funzioni chimiche — (Bull. delle Sc. Mediche di Bologna, Serie VII, vol. I)—Relazione tra l' azione biologica e la costituzione atomica ecc; (Il Progresso Medico, 1890)—Rudimenti della nuova Farmacologia razionale (Tip. F. Galati, Catania, 1890)—Ricerche farmacologiche sulla serie furfurica (La Terapia Moderna 1890)—Azione e trasformazioni del toluene nell' organismo (Annali di Chim. ecc; 1891)—L'azione biologica dell' azoto secondo le funzioni chimiche (La Terapia Moderna, 1891)—L'azione in rapporto con la costituzione atomica della saligenina, della salicina, della populina e della elicina) (Annali di Chimica ecc. vol. XIV., serie IV, 1891)—Azione e trasformazioni dei xileni nell' organismo (Annali di Chimica ecc. 1892)—L' azione biologica dell'acido mellico (Atti dell' Accademia Gioenia di Catania, 1892).

Tali risultamenti io ho ottenuto appunto prendendo di mira e cercando di conoscere l' azione dei singoli elementi. A ciò non sarei giunto se anch' io avessi fatto all' ingrosso, studiando l' azione dei composti, togliendo od aggiungendo dati gruppi atomici. Con questo metodo senza il mio criterio si rimane spesso più confusi di prima.

Inoltre io ho dimostrato che bisogna tenere conto delle trasformazioni che una sostanza può subire nell' organismo, perchè come ho fatto vedere a proposito del toluene, della salicina, della populina, dei xileni, dei fenoli, degli alcooli ed in ogni occasione, molte sostanze perdono o acquistano nuove azioni a secondo che si trasformano in acidi oppure in fenoli, alcooli, in composti ammonici semplici o idrossilati. In questa categoria vi entrano molti alcaloidi, le cui meravigliose azioni ci faranno sempre stupire, i quali io ritengo, agiscono da paralizzanti per il carbonio e per l' azoto, e da eccitanti per l' idrogeno sotto forma d' idrossile fenolico, alcoolico, ossimico, ammidico ed ammonico. In questi diversi aggruppamenti, l' idrogeno agisce sempre da eccitante, ma con alcune particolarità caretteristiche a ciascuno, come io ho messo in evidenza pel primo senza più timore di smentita.

Il vedere negl' idrocarburi, nei composti alogenati del carbonio e nel solfuro e negli teri l' azione paralizzante più o meno anestesica, negli alcooli l' azione eccitante sulla psiche, nei fenoli l' azione eccitante sul midollo spinale e sul sistema glandulare e l' azione anestesica locale, nelle ossime l' azione eccitante sull' asse cerebro-spinale, sul sistema glandulare e sul sistema cardio-vasale, negli ammonii con idrogeno non tutto sostituito l' azione eccitante sull' asse cerebro-spinale e sul sistema cardio-vasale, negli ammonii sostituiti ripristinata l' azione paralizzante dell'idrocarburo sostituente ecc. ecc., ci porta alla conclusione che sono i dati elementi, i quali producono sempre le stesse azioni quasi indipendentemente dalla composizione. Però penso pure che si potrebbe interpetrare in quest' altro senso, cioè che gl' idrocarburi semplici con o senza azoto e questi stessi con idrossile alcoolico, fenolico, ossimico, ecc.

comunque il nucleo sia costruito, si combinino ai costituenti dei tessuti nervosi più in una sezione e meno in un' altra, formando gli stessi tipi di composti e perciò le date tipiche azioni. Ma anche in questa ipotesi è il gruppo idrocarburico da una parte, l' idrossile dall' altra, quelli che costituiscono i legami chimici di tali tipi di composti e perciò quelli che agiscono. E restiamo quindi sempre di fronte al dilemma se le sostanze tutte agiscono chimicamente, oppure come è da credere per ora, che alcune (acidi, basi, sali dei metalli pesanti, ed altri) agiscono per le proprietà chimiche e la loro azione biologica dipende dalle trasformazioni chimiche, che avvengono nei tessuti, e non dalla costituzione atomica; altre (sali neutri non decomponibili, sali doppii, idrocarburi, alcooli, fenoli, ossime e molte altre) agiscono fisicamente per il dato elemento e la loro azione dipende dalla costituzione atomica o dai dati elementi e non dipende dalle proprietà chimiche del composto. Mi spiego. P. e. un idrossile fenolico, o alcoolico, od ossimico o altro agisce in generale sempre nell' istesso senso, cioè da eccitante, sia che appartenga ad un composto neutro, sia che appartenga ad un composto basico, o ad alcuni acidi (policarbonici), qualunque sia il gruppo fondamentale atomico, e degli uni e degli altri la Chimica ce ne offre un immenso numero con grande variazione delle proprietà fisicochimiche.

Infine debbo dire, qualora non si voglia, per partito preso, in nessuna maniera accettare ed ammettere quanto io ho fin ora detto e scritto, basta ricordare il solo fatto, che se dall' azione io ho potuto prevedere le trasformazioni di una data sostanza nell' organismo, confermate poi dall' analisi chimica, vuol dire che le mie teorie hanno un fondamento di vero, cioè sono dei fatti e non sono delle illusioni. E questo risultamento dimostra pure, che a parte la quistione se agisca l' elemento o la molecola complessiva, a parte le idee che si possono avere in contrario, è certo ed oramai irrefutabile, che almeno l' azione caratteristica dei principali gruppi atomici mentovati, quelli che come radicali passano da un composto all' altro, è vera in relazione colla costituzione atomica

ed ha la sua importanza teorica e pratica, nella maniera come è da me determinata. Innanzi ai fatti dobbiamo tutti chinare la fronte.

Io ho percorso un certo tratto del nuovo campo, in cui vi è materia per tutti e vi è ancora molto da scoprire, pure, sebbene non abbia ricevuto aiuto ed incoraggiamento nel difficile lavoro (1) proseguo nelle ricerche più per smentirmi che per affermarmi.

Adesso entriamo nello studio dell' acido ossalico e dei suoi derivati.

1. L'acido ossalico, $\begin{matrix} CO-OH \\ | \\ CO-OH \end{matrix}$, iniettato alla dose di 1 cg. sotto la cute nelle rane, esercita una notevole azione locale, per cui subito la rana si agita molto, ma poi si calma; succede una lieve depressione generale passeggiera e poi tutto ritorna al normale.

Alla dose di 2 cg., si hanno fatti locali più intensi e poi de-

(1) Il Dott. Carmelo Lazzaro (*Sul rapporto tra la costituzione chimica dei corpi e la loro azione formacologica (Arch. per le scien. med. 1891)* sebbene non abbia voluto tenere conto dei miei anteriori lavori, pure ha confermato posteriormente i miei studi sugli ammonii sostituiti, ed io perciò me ne compiaccio. Egli ha pure veduto che un idrocarburo alchilico, sostituendo l'idrogeno dell' ammonio e delle ammine, toglie al composto le proprietà convulsivanti ed accentua quelle paralizzanti, mentre un fenile accentua quelle convulsivanti. Quest' ultimo fatto, che parrebbe essere una contraddizione alle mie teorie, io spiego coll' altro cioè, che molte fenilammine nell' organismo si trasformano in amidofenoli, per cui all' idrogeno ammonico si aggiunge l' idrogeno fenolico e così si accentuano le proprietà convulsivanti.

Altri ha creduto darmi un colpo mortale. Amedeo Ulbaldi (*I nuclei aromatici nelle molecole dei derivati del metano (Annali di Chimica ecc., vol. XIV, 1891)* studiando l'azione della fenilglicocolla, fenilurea e difenilurea, benzamidina e acetamidina, dice che le due prime agiscono da paralizzanti, la terza è inattiva; per cui dichiara che nulla si può concludere e nessuna legge si può dedurre, perchè la formola ed i caratteri fisico-chimici non ci danno soddisfacente spiegazione del fenomeno biologico. A me pare invece che ne danno una soddisfacentissima, perchè le due prime sono solubili ed agiscono da paralizzanti (se è vero ciò che l'A. riferisce) per il carbonio del fenile, la terza poi cioè la difenilurea agirebbe pure nell' istesso senso per il doppio fenile, io dico, ma non può agire in nessuna maniera, perchè *è completamente insolubile nell' acqua fredda, pochissimo solubile nella calda* (a 100°-c.), ciò che fa dire subito essere il detto composto inattivo per l' insolubilità e non per la sua costituzione atomica. Intanto l' A., mentre asserisce avere fatto le esperienze (quali?) non parla dell' insolubilità della sostanza da lui adoperata. Desiderei sapere che razza di difenilurea ha avuto nelle mani e come ha fatto per farla assorbire dagli organismi superiori ed inferiori. Con tali premesse ognuno può giudicare quale valore hanno le conclusioni del lavoro così coscienzioso!

L' azione poi della benzamidina e dell' acetamidina, presa così come e data dell' A., conferma le mie teorie, sebbene l' A. concluda diversamente. Si serva pure!

bolezza generale notevole, la rana messa supina vi rimane, i movimenti volontarii sono deboli, ma però i riflessi sono normali.

Con 3 cg. la depressione generale aumenta come una paralisi, i riflessi indeboliscono, si arresta il respiro e a questo punto aprendo il torace, si trova il cuore arrestato in diastole, mentre i riflessi non sono ancora aboliti del tutto. Con 5 cg. l'avvelenamento è più rapido. Nessun fenomeno di eccitamento generale si osserva, tranne qualche volta una lieve iperestesia al principio, fatto assai comune ad altri acidi pure.

Come si vede nelle rane il fatto culminante è l' arresto della circolazione, il quale è da considerarsi come causa immediata della morte. L' azione deprimente sul sistema nervoso, se vi esiste, è secondaria alle alterazioni circolatorie e forse all' azione deprimente che l' acido ossalico esercita sull' attività nutritiva in generale. È notevole intanto la differenza che passa tra quest' azione e quella del cloroformio o etere. In quest' ultima si ha abolizione completa dei riflessi per azione diretta sui centri nervosi, mentre la circolazione è risparmiata.

Esperienze comparative con acido cloridrico e tartarico, sebbene meno tossici, hanno mostrato esservi somiglianza di azione e niente di speciale per l' acido ossalico.

Ad un cane di chg. 5,400 s' inietta 1 gram. di acido ossalico sotto la cute e si ha la morte dopo 28 ore. Si sono svolti gradatamente i seguenti fenomeni. Depressione di forze e segni di stanchezza e languidezza notevole, dopo un lungo tempo raffreddamento, movimenti stentati, pallore e poi cianosi delle mucose. Indi progressiva prostrazione, polso piccolo e debole, respirazione superficiale e un po' frequente, raffreddamento progressivo, collasso, mentre i riflessi non sono aboliti, non spenta la coscienza e nemmeno la motilità, però infiacchita, e finalmente la morte lenta senza convulsione per paralisi progressiva della circolazione e della respirazione.

Ad un cane di chg. 4, iniettati 2 gram. di acido ossalico sotto la pelle è arrivata la morte dopo ore 3 $^{1}/_{2}$, preceduta da depressione

generale rapida , cianosi delle mucose , dispnea , un po' di secrezione salivare e lagrimale, una convulsione tonico-clonica ed esoftalmo: poi depressione crescente con la cianosi e la dispnea, polso molto piccolo, debole e rallentato, indebolimento dei riflessi alle estremità, forte raffreddamento, collasso, nessun altro spasmo e infine morte per arresto della respirazione e del cuore.

Si vede che nei cani l' azione dell' acido ossalico è simile a quella nelle rane e che colle grosse dosi , cioè in avvelenamento rapido, si complica un' asfissia acuta con le sue manifestazioni ordinarie.

È stato già osservato da altri pure il fatto che nell' azione lenta , l' acido ossalico produce solamente fenomeni di depressione e di collasso.

È chiaro che non si può ammettere un' azione paralizzante dell' acido ossalico direttamente sul sistema nervoso, perchè le funzioni nervose, sebbene subiscano necessariamente un indebolimento graduato, perdurano sino alla fine della vita.

Del pari non si può ammettere che l' acido ossalico abbia azione convulsivante, perchè questa si osserva quanto vi è rapida ed acuta asfissia.

Possiamo concludere quindi, anche per il resto dei fenomeni, i quali sono costanti, che l' acido ossalico non agisce diversamente dagli altri acidi noti e non ha azione speciale sul sistema nervoso.

Abbiamo osservato che la colorazione delle mucose cambia nell' avvelenamento ossalico e cioè vi è pallore e poi cianosi: ciò indica sicuramente esservi alterazioni del sangue.

Osservazioni spettroscopiche, da noi fatte, sul sangue di cani avvelenati da acido ossalico od anche da ossalati, ci hanno fatto vedere che le strie dell' ossiemoglobina sono più offuscate, meno delimitate e tendenti a confondersi quando il sangue è inquinato di acido ossalico, mentre sono nette e perfettamente distinte quelle del sangue normale.

Altri sperimentatori hanno già fatto osservazioni spettroscopi-

che, ma non sono concordi ed alcuni negano l' alterazione del sangue. Rabuteau ravvicina l' azione dell' acido ossalico a quella dell' ossido di carbonio. Siccome l'alterazione sanguigna non è molto notevole nè tale da potere essere facilmente constatata allo spettroscopio, così ne viene la divergenza nelle opinioni. Aggiungendo direttamente l' acido ossalico nel sangue in tubo da saggio, l' alterazione è rapida ed intensa e di questa non bisogna fare alcun conto. In ogni modo senza pretendere di indicare la natura, io credo essere innegabile un' alterazione funzionale e chimica del globulo sanguigno o della emoglobina, come ci viene dimostrato dalle esperienze.

Certamente l' alterazione sanguigna deve essere considerata quale causa principale dei disturbi nell' ossidazione organica e nella genesi delle forze, e perciò causa della depressione generale, che gli acidi producono.

Come sul globulo sanguigno, così l' acido ossalico può agire pure sul protoplasma, di cui diminuirebbe l' attività vegetativa ed ossidante. Quest' azione con quella sul sangue sarebbe sufficiente per indicarci con quale meccanismo l' acido ossalico agisce, senza bisogno di supporre azioni speciali e dirette sul sistema nervoso.

Fraenkel (Maly's Iarhesbericht, 1881, p. 219) ha osservato che nell' avvelenamento per acido ossalico durante i primi giorni, che seguono all' ingestione del veleno, si constata una notevole diminuzione e quasi un arresto nella secrezione dell' urea; poi l' urea a poco a poco riapparisce in piccolissime quantità nelle 24 ore; infine quando viene la guarigione, insieme con una esagerata secrezione di urina vi è un forte aumento nella proporzione di urea. Se questa osservazione avesse un giusto valore da indicare che vi fosse veramente diminuita produzione di urea durante l'avvelenamento ossalico ove non fosse impedita eliminazione, avremmo una prova per convalidare il concetto dell' azione deprimente, che l' acido ossalico eserciterebbe sull' attività vegetativa ed ossidante del protoplasma, probabilmente alterando la composizione chimica del protoplasma e sottraendo alcali.

Ma se questo non basta, le recenti ricerche di P. Krohl *(Arbeiten des Pharmacologischen Institutes zu Dorpat, VII, p. 130)*, il quale ha trovato che nell' avvelenamento ossalico vi è glicosuria, confermano l' azione alterante dell'acido ossalico sul protoplasma, qualunque sia l' interpetrazione che si voglia dare a tale fatto.

Stabilito sperimentalmente, che il genere di azione dell' acido sosalico è simile a quella degli altri acidi, ma più tossico forse per la sua poca ossidabilità, guardiamo a quale dei suoi componenti devesi l' azione.

L' azione deprimente dell' acido ossalico può riferirsi al carbonio, che già conosciamo quale paralizzante? Probabilmente no: perchè il carbonio, come si rileva dagli idrocarburi e cloruri, solfuri ecc. di carbonio, ha azione paralizzante diretta e primitiva principalmente sui centri nervosi, donde la narcosi e l' anestesia generale, la quale sebbene intensa può essere passeggiera. D'altra parte, abbiamo visto che l' acido ossalico non ha affatto azione narcotica ed anestesica generale primitiva; per cui è evidente che questa parte dell' azione del carbonio è scomparsa nell'acido ossalico. Potrebbe essere forse che l' alterazione del globulo sanguigno e dei processi di ossidazione prodotta dell' acido ossalico sia un' altra manifestazione dell' azione del carbonio localizzata sul protoplasma? A ciò possiamo rispondere negativamente, perchè le esperienze, che esporremo, dimostrano che quest' azione è dovuta ad altri componenti. La scomparsa dell' azione del carbonio nell' acido ossalico è uno dei tanti fatti, da me messi in rilievo, i quali dimostrano che un elemento perde la sua azione quando su di esso l' ossigeno, uno o più atomi, esercita ambedue le valenze (1) come è il caso dell' acido ossalico, in cui il carbonio è sotto forma di *CO*.

Nemmeno possiamo attribuire l'azione dell'acido ossalico all'ossigeno, perchè questo elemento, come ho insistentemente fatto notare, non ha alcuna azione farmacologica speciale, non eccita e non pa-

(1) V. Funzione dell' ossigeno nei composti ecc. Atti dell'Accad. Gioenia, 1890, ed il giornale " Il Progresso Medico, Napoli, 1891. "

ralizza, ma ha solamente la proprietà ossidante, quando entra nell' organismo con l' emoglobina; mentre poi non ha quest' azione, nè qualunque altra, quando entra combinato cogli elementi come in qualunque composto ossigenato.

Quindi ci rimane l' idrogeno, il quale sotto forma d' idrossile è in posizione attiva.

Noi cercheremo quale parte prende l' idrogeno nell' azione speciale dell' acido ossalico.

Si può raggiungere questo intento, studiando l' azione di quei derivati, in cui l' idrogeno o l' ossigeno o l' idrossile intero dell'acido ossalico sia sostituito da altri elementi o da gruppi atomici.

2. In primo luogo abbiamo gli ossalati, in cui l' idrogeno è sostituito da un metallo.

Ebbene negli ossalati si trova l' azione caratteristica del metallo, mentre è scomparsa quella dell' acido ossalico. Però dopo del tempo anche gli ossalati, dopo l' azione dovuta al metallo, danno l' azione dell' acido ossalico, perchè questo si rende libero nell' organismo o raggiunge sempre le stesse ultime combinazioni.

Coll'ossalato di sodio si ha tutta l'azione eccitante caratteristica, in forma classica, del sodio, su tutto il sistema nervoso cerebro-spinale, donde le convulsioni generali ed altri fenomeni corrispondenti (Vedi Kobert e Küssner—*Die experimentellen Wirkungen der Oxalsäure, Archiv. für path. Anat. und Physiol. etc. von R. Virchow,* Bd. 78, p. 209, 1879 e Bd. 81 p. 383, 1880, e le esperienze di R. Koch. *Inaugur. Dissert.,* Dorpat, 1879). Non solamente nei mammiferi ma anche nelle rane l' ossalato di sodio produce un' azione eccitante generale (ipereccitabilità, convulsioni, contrazioni fibrillari ecc.) per l' elemento metallico, perchè l' acido ossalico non produce gli stessi fenomeni, come abbiamo visto.

Così pure coll' ossalato di ammonio si ha completamente l' azione eccitante dell' ammonio, tanto nelle rane che nei mammiferi, in tutto simile all' azione degli altri sali di ammonio generalmente noti. E debbo fare osservare che l' azione eccitante dell' ammonio, mentre da una parte dipende dal suo idrogeno, come io ho già

dimostrato, è simile d' altra parte a quella del sodio; ed idrogeno e sodio sono due elementi metallici affini.

Coll' ossalato di potassio si ha l' azione paralizzante sul sistema nervoso degli animali a sangue freddo dovuta al potassio.

Quindi una prima conclusione è quella che negli ossalati l' azione si modifica a seconda l' elemento basico, il quale sostituisce l' idrogeno. Intanto persistono gli altri due elementi, carbonio ed ossigeno, per cui l' azione dell' acido ossalico si deve alla presenza dell' idrogeno, quella degli ossalati si deve all' elemento basico, mentre carbonio ed ossigeno non manifestano alcuna azione.

Anche i prodotti di sostituzione di altra natura confermano la detta conclusione. Così è noto per ricerche altrui che l' ossalato di etile, $\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$, agisce come l' etere ed il cloroformio e non ha punto gli effetti fisiologici paragonabili a quelli dell' acido ossalico.

Vale a dire che questo ester ossalico ha azione paralizzante ed anestesica come gl' idrocarburi ed agisce quindi per il carbonio dei due gruppi etilici, i quali sostituiscono l' idrogeno.

Ma tutti questi ossalati, se non producono la morte per l' azione del gruppo o dell' elemento sostituente l'idrogeno e che l' animale sopravvive ad esso, tardivamente dopo qualche giorno o più, producono un' azione differente dalla prima, ma identica a quella dell' acido ossalico. Ciò avviene perchè gli ossalati si decompongono nell' organismo e l' acido ossalico, si ripristina e perciò infine si ritorna ad avere sempre l' azione di questo.

D' altro canto se oltre l' azione generale, prendiamo di mira l' azione locale, troviamo che tutti gli Autori, i quali si sono occupati dell'acido ossalico, riconoscono unanimamente che esso agisce localmente come gli acidi minerali, quale un veleno corrodente; e dopo i fatti locali della gastrite con corrosioni della mucosa gastrica, si hanno gli effetti generali misti a quelli riflessi. Ebbene gli ossalati primari o acidi hanno un' azione locale assai meno viva di quella dell' acido ossalico, mentre poi gli ossalati secondarii

o neutri non ne hanno affatto. Sicchè è chiaro che anche l' azione locale dell' acido ossalico si deve alla presenza dell' idrogeno.

Ciò ha una importanza teorica di qualche rilievo, perchè se l' acido ossalico agisce così, cioè come ossalato d' idrogeno, libero nell' organismo, allora l' azione generale si può considerare della stessa natura di quella locale. Non tutte le sostanze hanno eguale azione locale e generale, come pare abbia l' acido ossalico.

3. Andando avanti nello studio dei derivati ossalici, troviamo l' acido ossaminico, $\begin{array}{l} CO.\ NH^2 \\ |CO.\ OH \end{array}$, nel quale un idrossile è sostituito da NH^2. Questo acido amidico alla dose di 5 a 8 milligr. produce una vivacità di riflessi notevolmente più del normale e poi persistendo questa, produce un certo stupore, perchè la rana, se reagisce vivacemente agli stimoli, non fugge però.

Alla dose di 1 a 2 centigr., al principio vi è aumento dell' attività riflessa, ma poi depressione e avvelenamento come per acido ossalico.

Ad un cane di chg. 4,200, s'iniettò sotto la cute gram. 0,25 di acido ossaminico. L' animale grida e dà segni di azione locale. Più tardi l' animale è irrequieto, smanioso e si lamenta; indi si acquieta e sembra un po' depresso.

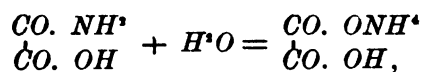
Si ripete l' iniezione di gram. 0,25 e si ha di nuovo irrequietezza ed accasciamento. Così pure dopo altra iniezione di eguale quantità. Poi s' iniettano gram. 0,50 e succede vomito, indi affanno, pallore delle mucose che giunge sino alla cianosi, depressione generale ed accasciamento, polso piccolo e debole, prostrazione, midriasi notevole, poi si aboliscono i rifiessi generali e solamente rimangono quelli palpebrali, infine morte dell' animale per arresto del cuore e del respiro dopo 6 ore della prima iniezione.

Ad un topolino s' inietta 1 centigr. di acido ossaminico, ne segue stupore e nel camminare barcollamento, respirazione stentata, ed alcune scosse convulsive. Dopo l' iniezione di 1 cg. altro, l' animale giace disteso, paretico, ha scosse e convulsioni cloniche, prostrazione completa; respirazione rara e profonda, la quale poi

si arresta, ed aperto subito il torace, si trova il cuore che compie ancora qualche pulsazione.

Dunque l' acido ossamico da una parte produce i fenomeni dell' azione dell' acido ossalico, ma dall' altra in mezzo ai fenomeni di notevole depressione e poi di paralisi, produce anche delle scosse convulsive ed alcuni altri fenomeni di eccitamento.

L' acido ossaminico conserva ancora un idrossile dell' acido ossalico, per cui dà di questo l' azione locale e generale ed ha delle proprietà acide; ma dall' altra contiene un amide, e siccome ad azione acuta intensa produce convulsioni, mentre ad azione lenta e lunga, riproduce tutta l' azione dell' acido ossalico, così è da ammettere che esso nell' organismo, per contatto dei tessuto, si trasformi in ossalato acido di ammonio

$$\begin{matrix} CO.\ NH^2 \\ CO.\ OH \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CO.\ ONH^4 \\ CO.\ OH, \end{matrix}$$

il quale sarebbe quello che darebbe l' azione eccitante osservata, e poi scomponendosi darebbe l' acido ossalico con la relativa azione.

Possiamo dedurre in generale che come l' acido ossaminico, conservando ancora un idrossile e delle proprietà acide. differisce poco per la costituzione atomica dall' acido ossalico, così differisce pure poco da questo per l' azione locale e generale.

Ora ci resta da vedere l'azione di quei derivati, in cui l'idrogeno dell'acido ossalico è tutto sostituito, come nei seguenti :

4. L' ossametano $\begin{matrix} CO.\ NH^2 \\ CO.\ OC^2H^5 \end{matrix}$, rappresenta l' acido ossaminico in cui l'idrogeno dell'idrossile è sostituito da un etile. Con questa sostituzione completa si trova cambiata tutta l'azione dell'acido ossalico. L'ossametano infatti, molto solubile, non ha azione locale alcuna ed è molto meno tossico; così la dose mortale di esso oscilla fra 5 e 10 cg. per le rane, fra 6 e 10 gram. per cani di piccola taglia.

Nell'azione generale dell'ossametano si nota l' azione paralizzante diretta sul sistema nervoso, dovuta al carbonio del gruppo etilico.

Nelle rane si ha dapprima abolizione dei movimenti spontanei,

indi indebolimento dei riflessi, poi rilasciamento, infine abolizione totale dei riflessi, paralisi generale, arresto del respiro, mentre, ciò è notevole, il cuore continua ancora a pulsare normalmente. Si vede già quanta differenza dall'acido ossalico.

Nei cani iniettando grandi dosi, si ha sonnolenza, dopo alcune ore abbattimento e diminuzione della sensibilità dolorifica, indebolimento dei movimenti e abolizione dei riflessi, infine prostrazione e paralisi vera, respiro indebolito, polso rallentato e debole, in ultimo arresto del respiro e del cuore.

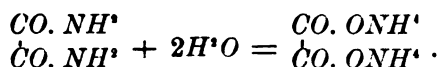
Come si vede, l'ossametano ha evidente e diretta azione paralizzante sul sistema nervoso, dapprima sul cervello, poi sul midollo spinale, in ultimo sul bulbo e tutto ciò, insieme coll'azione locale negativa e colla poca tossicità, dimostra che l' azione dell' acido ossalico è scomparsa, come scomparsi sono l'idrogeno ed il carattere acido di esso, sebbene persistano gli altri componenti : carbonio e ossigeno.

5. Nell'ossamide, $\begin{matrix} CO.\ NH^2 \\ CO.\ NH^2 \end{matrix}$, sono sostituiti ambedue gl'idrossili e questa diamide è poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo, per cui essa non si presta all'assorbimento e ad agire così come è. Altro non resta che somministrarla per bocca ai cani ed introdurla in polvere sotto la cute delle rane. Così facendo, nei cani però sorge il vomito, per cui la sostanza viene rigèttata e ciò ostacola ancora più l' azione ove mai l'avesse e quindi in questi animali non è possibile avere un'azione acuta. Si ha però azione cronica dopo lunga e ripetuta somministrazione, come hanno già fatto Kobert e Küssner, consistente in un avvelenamento completo per acido ossalico, nel quale si trasforma. P. Krohl vi ha osservato la glicosuria dopo lunga somministrazione di ossamide.

Noi poi abbiamo osservato nelle rane un fatto degno di nota, il quale bene si connette colla produzione dell' acido ossalico dall' ossamide. Introducendo sotto la pelle alle rane da 1 a 2 cg. di ossamide in polvere, si osserva dapprima un leggiero torpore e mancanza di spontaneità, per cui stimolata la rana reagisce, ma non

fugge; e poi dopo qualche ora circa, presenta ipereccitabilità sempre più crescente fino a tremori e ad intense convulsioni toniche e cloniche. Gli accessi convulsivi si provocano facilmente e talvolta paiono spontanei, se provocati sono accompagnati da grida dell' animale, donde è a desumere anche esservi iperestesia. Vi è anche un po' di ipersecrezione cutanea. Negl' intervalli degli accessi, vi è un ordinario stato di depressione. Il periodo convulsivo dura molte ore con 1 cg. e la rana ritorna al normale; ma con due o più cg. dura 3 o 4 ore e la rana poi muore per paralisi od esaurimento.

Se si fa un paragone coll'azione di un sale ammonico, si trova la più completa somiglianza con quella dell' ossamide. Per cui se da una parte Kobert e Küssner osservarono la produzione dell' acido ossalico, noi possiamo dire dall' altra con molto fondamento, che ciò avviene in seguito a trasformazione dell' ossamide in ossalato neutro di ammonio col prendere due molecole di acqua sotto l' influenza dei tessuti.

$$\begin{matrix} CO.NH^2 \\ \dot{C}O.NH^2 \end{matrix} + 2H^2O = \begin{matrix} CO.ONH^4 \\ \dot{C}O.ONH^4 \end{matrix} \cdot$$

Questo ossalato di ammonio poi per ulteriori trasformazioni darebbe l'acido ossalico, causa dell'avvelenamento cronico. Se nei cani non si può avere l' azione del sale ammonico proveniente dall' ossamide, è da supporre che ciò sia perchè non si può assorbire in sufficiente quantità.

Concludiamo che l' ossamide non ha l' azione locale nè quella generale dell'acido ossalico, s'intende finchè è ossamide od ossalato di ammonio, e ciò va insieme col fatto che gli idrossili sono sostituiti dalle amidi, colla scomparsa delle proprietà acide, mentre sono rimasti i due carbonili.

6. Se si sostituisce un idrogeno a ciascun gruppo amidico della precedente ossamide mediante un radicale alchilico, si ha fra gli altri la dimetilossamide, $\begin{matrix} CO.NH.CH^3 \\ \dot{C}O.NH.CH^3 \end{matrix}$, e la dietilossamide, $\begin{matrix} CO.NH.C^2H^5 \\ \dot{C}O.NH.C^2H^5 \end{matrix}$, nei quali due composti l' azione si modifica nel senso dell' idrocarburo che vi entra nella molecola. Cioè un indrocarburo ha

azione paralizzante per il carbonio, più o meno secondo le proporzioni relative del carbonio e dell' idrogeno, elementi antagonisti, per cui nel metile l' azione del carbonio è quasi controbilanciata da quella dell' idrogeno, e nel gruppo etile invece è predominante. Quindi con ciò solo l' ossamide verrebbe ad acquistare proprietà paralizzanti, dovute all' idrocarburo, molto debole nel composto metilico, molto forti nel composto etilico.

La dimetilossamide nelle rane alla dose di 2 a 3 cg. produce stupore, abolizione della volontà, con iperestesia, ipereccitabilità, spami e contrazioni toniche negli arti, la rana non si muove dal suo posto, stimolata reagisce, ma non fugge, capovolta rimane, infine si rimette al normale.

Con 5 e più cg. poi, oltre la paralisi cerebrale, si ha l' iperestesia, ipereccitabilità, spasmi e contrazioni toniche negli arti posteriori, indi indebolimento dei riflessi e infine anche abolizione dei medesimi e paralisi completa. Con tutto ciò, il cuore continua a pulsare e la rana muore dopo molto tempo e anche talvolta si ristabilisce.

La dietilossamide nelle rane alla dose di 2 cg. è già tossica e dà stupore, mancanza di movimenti volontarii ed indebolimento, perchè la rana, stimolata, reagisce talvolta con qualche spasmo, ma non fugge, capovolta fa qualche sforzo e non riesce drizzarsi. Poi s' indeboliscono i riflessi, indi si spengono, succede rilasciamento, la respirazione si arresta ed il cuore si trova pure arrestato.

L' eccitabilità elettrica dei nervi e dei muscoli è conservata.

Ad un cane di chg. 3,200, s' iniettano sotto la pelle 2 gram: di dimetilossamide; si ha vomito, alcuni tremori e qualche accesso convulsivo tonico e clonico, midriasi, un po' di depressione e poi nulla.

Ad un cane di chg. 3 s'iniettano frazionatamente ad intervalli di tempo nella giugulare 3 gram: di dimetilossamide: si determina una leggiera sonnolenza, una lieve depressione, calma dell'animale, leggieri tremiti e nessun altro fenomeno di eccitamento. L' animale poi si è rimesso completamente.

Ad un cane di chg. 2, 900 s'inietta sotto la pelle, gram. 1,50 di dietilossamide e dopo 2 ore vi è abolizione dei riflessi cutanei ed una certa anestesia. L'animale sembra istupidito, sonnolento e un po' depresso. Il giorno appresso si trova più abbattuto, cammina barcollando, è raffreddato, la prostrazione progredisce e al 3° giorno è morto, dopo avere presentato i sintomi di avvelenamento ossalico.

Ad un cane di chg. 2, 500 s' inietta nella giugulare gram 1,60 frazionatamente della dietilossamide, si ha notevole abbattimento, tremiti, debolezza generale, riflessi deboli e attutimento della sensibilità cutenea, polso lento piccolo e debole: morte due giorni dopo.

Ad un cane di chg. 3, 200, iniettando lentamente gram. 0, 80 della dietilossamide nella giugulare, si è avuto arresto della respirazione con tetano dei muscoli respiratorii e convulsioni generali. Il cuore pulsa. Si pratica la tracheotomia e l'insufflazione dell'aria, ma la respirazione non si è ripristinata, il cuore ha continuato a battere per mezz' ora, si sono avuti frattanto agitazione e movimenti coreiformi degli arti, finchè si è arrestato il cuore ed è successa la morte.

L'autopsia non mostrò nulla di rilevante.

A due topolini della medesima taglia, catturati nella stessa trappola, s' inietta 0, 01 di dimetilossamide ad uno *A* e 0, 01 di dietilossamide all' altro *B*.

Dopo 15 minuti *A* è vivace e normale, *B* è depresso ed accovacciato. Dopo 30 min. *A* sano e svelto, *B* è caduto, è paretico, non si tiene dritto. Dopo 35 min. *A* sempre sano e vivace, *B* ha respirazione stentata, caduto di fianco, ha lievi movimenti convulsivi, respirazione ampia e stentata e poi subito è morto. L' altro non ha sofferto nulla. Simili risultamenti si ebbero con altri due topi.

Da queste esperienze si deduce che la dimetilossamide è meno paralizzante e meno attiva della dietilossamide; ciò corrisponde perfettamente al fatto da me precedentemente stabilito, che il gruppo metile è meno paralizzante del gruppo etile, perchè esso contiene più idrogeno e meno carbonio.

Siccome le proprietà convulsivanti dell' ossamide dipendono

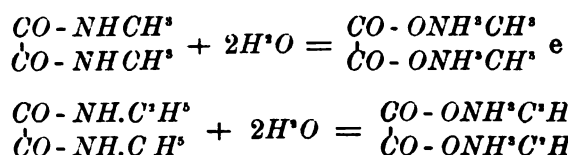
dall' idrogeno combinato all' azoto, così nei prodotti di sostituzione le stesse proprietà saranno meno scemate nel composto metilico, più invece nel composto etilico, evidentemente a seconda l' intensità dell' azione dell' idrocarburo antagonista.

Si deduce inoltre che l'ossamide, coll'entrata dell' idrocarburo, acquista proprietà paralizzanti e perde molto in quelle eccitanti, perchè una parte d' idrogeno amidico eccitante è sostituita da gruppi paralizzanti.

Infine vediamo che i composti in discorso non hanno l' azione dell' acido ossalico, ma bensì quella dei gruppi estremi sostituenti l' idrogeno.

Il fatto postumo, che gli animali dopo alcuni giorni, quando è dissipata l' azione dovuta ai gruppi estremi sostituenti l' idrogeno dell'acido ossalico, ne muoiono come se fossero avvelenati per acido ossalico, porta ad ammettere che i composti non passano immodificati, ma si trasformano nell' organismo nei corrispondenti ammonii primarii, cioè negli ossalati neutri del monometilammonio e monoetilammonio, come p. e:

$$\begin{matrix} CO-NHCH^3 \\ CO-NHCH^3 \end{matrix} + 2H^2O = \begin{matrix} CO-ONH^3CH^3 \\ CO-ONH^3CH^3 \end{matrix} \text{ e}$$

$$\begin{matrix} CO-NH.C^2H^5 \\ CO-NH.C\,H^5 \end{matrix} + 2H^2O = \begin{matrix} CO-ONH^3C^2H^5 \\ CO-ONH^3C^2H^5 \end{matrix}$$

Quindi ci spieghiamo perchè coll' ossamide abbiamo prodotti nettamente convulsivanti, mentre colla dimetilossamide e dietilossamide abbiamo prodotti debolmente eccitanti e più forti paralizzanti. Ci spieghiamo pure la differenza di azione fra il composto metilico meno paralizzante e meno tossico e quello etilico più paralizzante e più tossico.

7. Fin qui abbiamo esaminato i casi, in cui manca l'idrogeno o l'idrossile intero, perchè sostituiti, ed abbiamo veduto che allora manca l' azione dell' acido; guardiamo infine se, restando l'idrogeno senza l' ossigeno idrossilico, si abbia o no l' azione dell' acido.

Il gliossal, $\begin{matrix} HCO \\ HCO \end{matrix}$, appunto si può considerare come l' acido os-

salico, il cui idrossile sia sostituito dall' idrogeno, oppure che sia senza l' ossigeno. In questo caso abbiamo l' idrogeno combinato direttamente col carbonio e, come sappiamo dagl'idrocarburi, in tale combinazione è occulto o non si manifesta; mentre il carbonio, non esaurito ancora totalmente nelle sue energie, conserva un po' della sua azione, per cui il gliossal è debole paralizzante e propriamente è un ipnotico. In generale già come ho dimostrato altra volta, il gruppo aldeidico ha azione ipnotica, agisce in senso opposto allo idrossile alcoolico e si può considerare come il carbossile, a cui sia tolto l' ossigeno idrossilico.

Il gliossal infatti, iniettato sotto la cute, non produce alcun fenomeno locale immediato ed assorbito, produce sonno. Quindi non ha l' azione dell' acido ossalico, da cui differisce per un atomo di ossigeno in meno. Ma intanto dopo 2 o 3 giorni, nei punti d'iniezione nascono flemmoni ed ascessi, mentre l' animale presenta un crescente avvelenamento per acido ossalico, di cui può morire in seguito.

Il gliossal nell' organismo si trasforma lentamente in acido ossalico, il quale produce i postumi fatti locali e l' avvelenamento. Sicchè l' idrogeno per l' intromissione dell' ossigeno è trasformato in idrossile e allora conferisce le proprietà acide al gruppo *CO-CO* e così fa perdere alcune proprietà biologiche e ne fa acquistare altre, quelle degli acidi.

Anche altre aldeidi finiscono di essere ipnotiche quando si trasformano in acidi.

Quindi l' acido ossalico, da quanto abbiamo veduto sin qui, non agisce nè per l' idrogeno, nè per l' ossigeno e nemmeno pei due carbonili separatamente, ma agisce per l' idrossile acido. Però, siccome un idrossile ha funzione acida quando è combinato ad un carbonilo, ad un solforile, ad un azotile ecc. ed in generale ad un radicale acido, così dobbiamo conchiudere che un acido agisce non per il radicale, nemmeno per l' idrossile, ma bensì per il complesso della molecola; meno però gli acidi organici, nei quali si può dire che l'azione dell' acido non dipende dal totale della molecola,

ma bensì dallo speciale gruppo a parte, il carbossile preso nel suo insieme, perchè il carbossile è quello che agisce ed è il gruppo a funzioni acide indispensabile per gli acidi organici, i cui gruppi fondamentali sono e possono essere tanto diversi. L'acido ossalico perciò, che è costituito solamente da due carbossili, agisce per il totale della molecola.

Ma ogni acido, mentre può variare per il radicale, non può fare a meno assolutamente dell' idrogeno acido, come questo poi alla sua volta ha bisogno del radicale per avere le funzioni acide; per cui se ogni acido agisce per il complesso della molecola, ciò non è per gli elementi costituenti, ma bensì per le proprietà chimiche acide che il gruppo od il composto acquista. Così gl'idracidi alogenici, che hanno diversa costituzione dagli ossiacidi minerali, pure agiscono similmente, appunto per le proprietà acide. Quindi se come io già affermo e concludo, le proprietà chimiche acide sono la causa dell' azione biologica, si comprende perchè ogni acido organico e minerale, tutti dico agiscono in un modo, sebbene siano tanto diversi per costituzione atomica. *Dunque l'azione biologica di un acido dipende dalle proprietà chimiche acide ed è un' azione puramente chimica ed è estrinseca alla costituzione atomica.*

Se l' idrossile è indispensabile a completare la molecola acida, si comprende perchè i derivati dell'acido ossalico, trasformandosi alla fine dentro l' organismo in acido ossalico, finiscono per dare tutti l' azione di questo, come già abbiamo veduto, che prima quali prodotti di sostituzione non hanno.

Dei diversi gruppi atomici costituenti gli acidi ossigenati, l' idrossile è essenziale ed indispensabile, mentre gli altri gruppi, come il carbonilo, sono secondarii e possono sostituirsi: ciò indica ancora una volta, che il carbonilo non ha alcuna azione speciale ed è semplice veicolo dell' idrossile acido.

Basterebbe quanto ho detto sul carbonilo, ma non basta ancora perchè recentemente è stato asserito da qualcuno: 1° che le sostanze le quali contengono i gruppi *CO-CO* producono glicosuria; 2° che per tutte queste sostanze la causa della glicosuria è sempre la

diminuizione dell' alcalinità del sangue; 3° che questa diminuzione dell'alcalinità è conseguenza di una inibizione dei normali processi di ossidazione, la quale inibizione è prodotta dal pruppo *CO* sia libero sia legato come *CO-CO*. Questo si dice. Dunque secondo questo dire, *CO* avrebbe azione sul protoplasma diminuendo di esso l' attività ossidatrice.

La terza conclusione che è il perno delle altre , è falsa per due ragioni: una perchè solamente *CO* libero, ancora dotato di affinità, attacca chimicamente l'emoglobina e in seguito al quale fatto si ha secondariamente la glicosuria accidentale (1) e l' insieme noto di tutti i fenomeni di asfissia, mentre si sa che fuori del sangue *CO* non ha azione sui tessuti. Ed anche ove si voglia ciò concedere, si tratta sempre dell' ossido di carbonio soltanto, che combinandosi agli albuminoidi può forse dare prodotti acidi e con ciò tutte le altre conseguenze: questa però è un' asserzione che metto a favore del preopinante non nominato. L' altra ragione è che *CO* nei chetoni non mostra alcuna azione, essendo già esaurito nelle sue affinità, e molto meno ha questa pretesa azione inibitrice sui processi di ossidazione che si ha cogli acidi. Perciò non è *CO* libero o combinato che inibisca i processi di ossidazione e che diminuisca l' alcalinità. D' altra parte anche altri acidi, senza contenere *CO* chetonico nella loro molecola , (acido lattico) ad azione tossica producono, come l' acido ossalico, depressione dei processi di ossidazione, glicosuria ecc. quale effetto dell' alterazione degli albuminoidi prodotta dall' acido.

A questo punto, visto che l' acido agisce per le sue proprietà chimiche dell' acidità e non agisce per nessuno dei gruppi atomici costituenti, credo oppurtuno ricostruire la teoria dell'azione degli a-

(1) Il D.r Alfredo Garofalo facendo ricerche sulla glicosuria per ossido di carbonio e per gas illuminante nel Laboratorio di Chimica fisiologica del Prof. Colasanti *(Bollettino della R. Accademia Medica di Roma Anno XVIII fasc. III)* in molte esperienze ben fatte non gli fu possibile di mostrare nelle urine la presenza di glucosio quantunque avesse usati i migliori e diversi metodi di ricerca, onde giustamente conclude che la glicosuria ossicarbonica osservata negli asfittici è un fatto accidentale.

cidi sui dati che abbiamo aquistato. Cioè io dico: che l' acido ha azione chimica sugli albuminoidi dei tessuti ed in seguito a ciò produce i noti disturbi del ricambio materiale; che quest' azione chimica è conseguenza consentanea all' acidità o proprietà acide, nel senso come sono considerate in chimica.

L' acido per la sua acidità, dopo avere sottratto tutto l' alcali minerale che l' organismo può cedere, contrae combinazioni speciali, acidificando, cogli albuminoidi dei tessuti in generale e specialmente dei globuli sanguigni e dei protoplasmi parenchimali e muscolari, sottrae alla molecola albumina i gruppi a funzione basica, quali i gruppi ammidici, coi quali neutralizzandosi forma composti ammoniacali e prodotti urici incompleti che si possono trovare nelle urine, mentre rimangono incombusti nella cellula gli acidi grassi, donde quindi la degenerazione grassa dei protoplasmi e perciò la depressione dei processi di ossidazione, della termogenesi, depressione di tutte le funzioni del corpo, donde il collasso generale e la morte, senza alcuna azione diretta sul sistema nervoso. Si comprende che fra gli effetti dell' alterazione chimica dei protoplasmi, vi può essere la produzione di glucosio, senza essere fenomeno speciale prodotto da un dato gruppo atomico, come è stato preteso.

Così l' acido ossalico, e ogni sostanza che nell'organismo dà acido ossalico, essendo pochissimo o niente combustibile, vi forma combinazioni acide permanenti, agisce come ogni comune acido, ma riesce più attivo e più tossico degli altri. L'acido mellitico non ossidabile è pure tossico al pari dell' acido ossalico.

Molti acidi minerali e quelli organici, almeno i comuni monoebi-carbonici, oltre la suddetta azione chimica di acido, non manifestano la caratteristica azione eccitante dell' idrogeno da me indicata, e fin' ora conosciamo che solamente lo speciale acido carbonico, il quale è un idrossicarbossile o biidrossicarbonilo, l' acido ortofosforico, l'acido borico, l' acido citrico od ossitricarballilico e l'acido mellitico o benzoesacarbonico oltre l'azione chimica comune dell' acido, e la consecutiva azione generale da noi ora studiata, hanno pure azione eccitante sul sistema nervoso, da riferirsi al-

l' idrogeno, forse perchè di questo elemento come idrossile esiste un numero notevole, nel quale caso l'idrogeno eccessivo, forse non potendo essere tutto neutralizzato nelle affinità chimiche acide, vi resta liberamente ad agire con altro e diverso meccanismo.

RIASSUNTO

1° L' acido ossalico ha l' azione comune degli acidi e non ha azione speciale diretta paralizzante od eccitante sul sistema nervoso.

2° I derivati danno l' azione caretteristica del gruppo atomico o dell' elemento, il quale sostituisce l' idrogeno o l' intero idrossile dell' acido ossalico.

3° Sostituito o mancante un elemento componente del carbossile, dell' acido ossalico ed anche di molti altri acidi, si perdono le proprietà chimiche di acido, e con queste le proprietà biologiche dell' acido.

4° Ogni acido non agisce per la sua costituzione atomica o cioè per qualcuno dei suoi componenti separatamente, ma bensì agisce per il complesso della molecola e propriamente per le affinità chimiche di acido.

5° Ogni acido organico agisce per il carbossile; perciò l' acido ossalico, costituito di due carbossili, agisce per l' intera molecola.

6° L' azione biologica di un acido è azione chimica sugli albuminoidi, che altera e decompone acidificando, deprime l'ossidazione organica e consecutivamente tutte le funzioni, altera il ricambio organico, donde quindi i relativi effetti.

Il lettore può trarre dal lavoro quelle conclusioni che crederà migliori, là sono i fatti e a questi mi sono attenuto come meglio ho potuto.

Laboratorio di Farmacologia Sperimentale della R.ª Università di Catania.

Catania, maggio 1892.

Memoria VIII.

Contributo alla teoria dell' elettrolisi colle correnti alternanti

DEL

Dott. RICCARDO MALAGOLI

NOTA II.

INTRODUZIONE

1. Nella I[a] nota sopra questo argomento (1), dopo un riassunto delle leggi di polarità di un voltametro percorso da una corrente diretta continua, tendente a mettere in evidenza il grado di approssimazione della formola di Kohlrausch, e a dedurre dalle formole del Bartoli un' altra analoga a quella di Kohlrausch per il caso di elettrodi a superficie diversa, ho esposto l' andamento di regime della forza elettromotrice di polarità di un voltametro percorso da correnti alternanti di forma qualunque, quando sieno verificate le seguenti condizioni:

a) Che la resistenza interpolare della dinamo sia tanto grande, di fronte a quella del voltametro, che anche il massimo di polarità che esso può assumere in un senso o nell' altro, non determini una variazione sensibile nella intensità della corrente che lo attraversa.

b) Che il voltametro sia inserito nel circuito quando il regime di corrente sia stabilito, in sostituzione di pari resistenza priva di induzione propria, all' istante in cui l'intensità di corrente passa per lo zero.

c) Che gli elettrodi del voltametro sieno di uguale superficie e inattaccabili dall' elettrolito come dai suoi elementi.

Quanto alla prima ipotesi sarà opportuno aggiungere qualche

(1) Atti dell' Accademia Gioenia—Volume V. Serie IV.

dettaglio. Tenuto conto infatti che la dinamo sia ad eccitazione separata, come pure allorchè si adopri la corrente fornita dal circuito secondario di un trasformatore, la forza elettromotrice di polarità del voltametro non dà luogo ad alcuna variazione a quella della dinamo, (come nota il Prof. Favero (1)) però questa polarità del voltametro non sarà senza effetto sulla intensità della corrente alternante, specialmente in prossimità dei suoi punti di zero. Ma poichè il fenomeno della elettrolisi dipende dalla quantità di elettricità che attraversa il voltametro in una fase della corrente, si potranno ottenere eguali quantità di prodotti elettrolitici, od anche solo eguali polarità del voltametro, in condizioni di circuito assai diverse. Mantenendo fisso il numero delle alternazioni della corrente, se si facciano crescere proporzionalmente la resistenza totale del circuito e la forza elettromotrice attiva in esso, resterà fissa la quantità di elettricità che in una fase percorre il voltametro e il fenomeno procederà sempre allo stesso modo. L' andamento di polarità del voltametro sarà sempre il medesimo, tanto se ci sia, che no, lo sviluppo elettrolitico, e gli effetti di essa sull'andamento della intensità col crescere della resistenza totale del circuito finiranno per mantenersi nella cerchia degli errori di osservazione. Si avrà così un caso limite del fenomeno che è quello cui si rivolgono questi studî.

Intesa così la condizione *a*) si comprenderà come essa porti una notevole semplificazione al fenomeno, mentre le ipotesi *b*) e *c*) miravano a rendere più semplice l' esposizione.

2. Determinando l' espressione analitica della quantità di prodotti elettrolitici che si possono raccogliere, trascurando cioè quelle quantità che vanno spese nel polarizzare il voltametro e che durante la depolarizzazione riprodurranno l' elettrolito, e quelle altresì inerenti alla dissipazione della polarità, ho potuto mostrare come le leggi sperimentali del Mengarini coincidono con quelle che si potevano teoricamente prevedere realizzando le condizioni imposte nelle nostre ricerche. Anche il Mengarini era riuscito a darsi ra-

(1) Favero—Memoria citata—Introduzione.

gione delle sue leggi sperimentali (1), ma il metodo seguito oltrechè indiretto non consentiva di rappresentare analiticamente il fenomeno.

La presente nota ha per iscopo di far vedere come è possibile di eliminare qualche altra delle condizioni predette, e precisamente di mostrare come l' andamento di regime della forza elettromotrice di polarità del voltametro procede, allorchè (come è più conforme ai fatti, per le note esperienze sulla durata di chiusura di un circuito) si intenda che il voltametro resti intercalato nel circuito della dinamo ad un tempo qualunque della fase di intensità.

Si vedrà come per il caso in cui l' elettrolisi abbia luogo lo andamento di regime della polarità è ancora quello indicato nella 1ª nota , senonchè non si stabilisce sempre a principio della seconda fase. Nel caso in cui l' elettrolisi non possa definitivamente stabilirsi si ottengono a rappresentare la polarità del voltametro delle curve alquanto diverse a seconda dell' istante in cui si intende chiuso il voltametro sulla corrente alternante : e allora dal punto di vista sperimentale converrà prendere un andamento intermedio.

Qualche considerazione generale si riferirà al caso in cui si vengano a mancare tutte le condizioni *a)* , *b)* , *c)* , corrispondente cioè al fenomeno nella forma più complessa.

Anche la presente nota mantiene l' ipotesi che sia qualunque la forma della intensità di corrente, cioè periodica ed in ogni fase simmetrica rispetto all' ordinata massima.

3. Farò anche notare come l' andamento di regime della polarità del voltametro quale risulta da queste ricerche agevolerà la trattazione del problema generale quando venendo meno la sola condizione restante *a)*, la forza elettromotrice della sorgente alternante possa intendersi anche assai piccola e si debba tener conto perciò dell' effetto che produce sull' andamento della corrente alternante la variabile polarizzazione del voltametro. La questione si riduce infatti, allorchè si riesca a determinare una rappresentazione anali-

(1) Mengarini—Memoria citata pag. 559 a 568.

tica opportuna della polarità del voltametro, ad applicare la formola di Ohm conformemente a quanto hanno fatto Kohlrausch e Favero per determinare l' equazione differenziale che potrà fornire la vera forma dell' andamento dell' intensità e della polarità.

Una quadratura analoga a quella che ho fatto nella precedente nota farebbe conoscere le leggi del fenomeno.

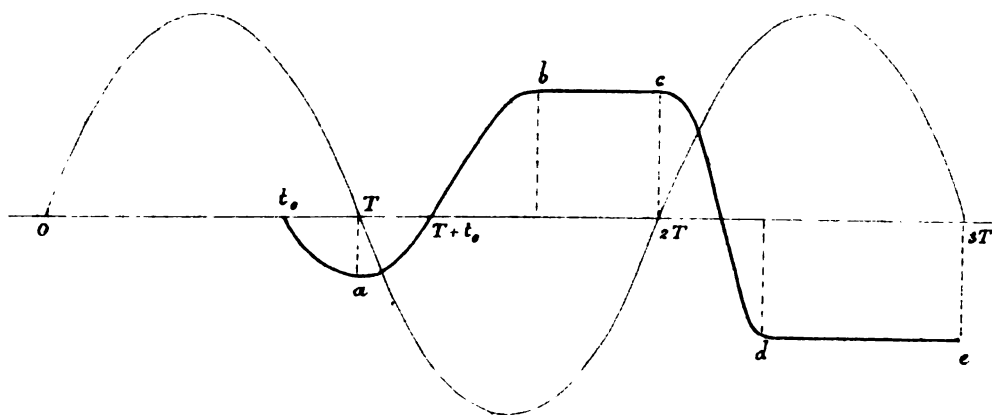
Complementi sull' andamento di polarità di un voltametro percorso da correnti alternanti.

4. Al n. 9 della 1ª nota ho descritto e la figura 2ª vi rappresenta l' andamento della polarità del voltametro ad uguali elettrodi quando la quantità di elettricità che passa in una fase della corrente sia maggiore del doppio di quella necessaria per dare al voltametro il massimo di polarità, e il voltametro si intenda inserito ad un istante di zero dell' intensità di corrente, colla dinamo in esercizio.

Sia ancora τ l' istante della prima fase in cui il voltametro ha assunto nell' ipotesi precedente il massimo di polarità. Se la chiusura della corrente sul voltametro avvenga in un istante dell' intervallo da 0 a T-τ si comprenderà che data la simmetria della intensità rispetto all' ordinata massima, qualunque sia il tipo di dinamo, alla fine della prima fase il voltametro si troverà nelle condizioni del massimo di polarità, ciò che consente lo stabilirsi dello andamento di polarità rappresentato nella citata figura fino dal termine della prima fase. Lo sviluppo elettrolitico nella prima fase potrà, a seconda dell' istante d' introduzione del voltametro nel circuito, essere inferiore a quello che si ha nelle successive fasi della corrente alternante, e raggiungerà il valore zero allorchè il massimo di polarità sia raggiunto all' istante T.

Potrebbe darsi altresì che l' istante t_0 della chiusura del voltametro nel circuito della corrente fosse compreso nell' intervallo T-τ a T. Il voltametro durante la prima fase acquisterà una polarità che raggiungerà il valore più grande (inferiore al massimo)

all' istante T. Cosicchè al principio della seconda fase per un intervallo di tempo uguale a T-t_0 la corrente depolarizzerà il voltametro, e dall' istante $2T - t_0$ in cui la polarità è nulla, essa muterà segno e raggiungerà tosto il suo massimo in b (Fig. 1ª).

Fig. I

In tale ipotesi l' elettrolisi non ha luogo durante la prima fase; nella seconda fase invece si ha uno sviluppo elettrolitico più abbondante che nelle successive; e a partire dal tempo $2T$ in cui la polarizzazione del voltametro è massima, l' andamento si stabilisce in modo permanente.

Dunque qualunque sia l' istante di fase in cui il voltametro è intercalato nel circuito della corrente alternante, cioè se si tien conto che il fenomeno della chiusura del circuito, assorbe un tempo non sempre trascurabile, il regime di polarità che si stabilisce nel voltametro è ancora quello che fu descritto nella 1ª nota, salvo a ritenere che non si stabilisce a principio della seconda, ma talvolta al principio della terza fase della corrente.

Le fasi di polarità hanno uno spostamento rispetto a quelle dell' intensità di corrente tanto meno sensibile, riferito all'asse della intensità di corrente, quanto più grande è la quantità di elettricità che attraversa il voltametro in una fase della corrente.

Il massimo di spostamento è di mezza fase e corrisponde alle

condizioni sperimentali in cui vien meno lo sviluppo elettrolitico.

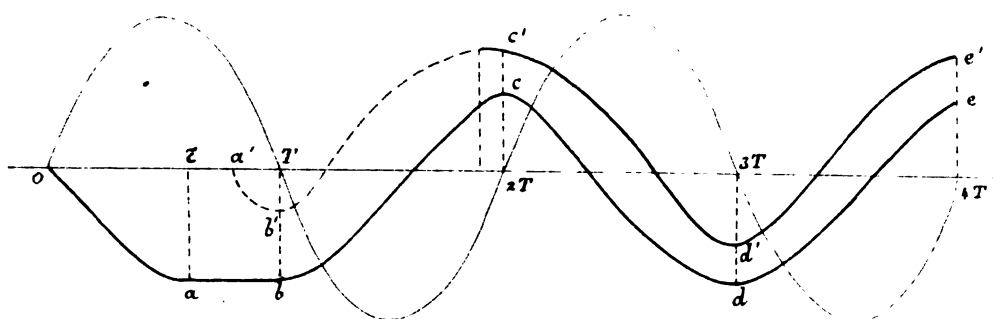
5. A complemento di quanto fu detto al N. 10 della prima nota relativamente al comportarsi della polarizzazione allorchè la quantità di elettricità mandata nel voltametro durante una fase della corrente sia esattamente doppia di quella che è necessaria per attribuire al voltametro il massimo, facciamo osservare come le stesse considerazioni fatte nel caso precedente portano a concludere che l' andamento di polarità rimane ancora quello definito dalla figura IIIª, anche se la chiusura del circuito avvenga ad un istante qualunque di fase della intensità di corrente diverso dallo istante iniziale. L' andamento uniforme si stabilirà talvolta alla terza fase e sarà simmetrico anche rispetto all' ordinata massima con spostamento di mezza fase rapporto a quella d' intensità. Ci possono essere traccie di decomposizione apparente durante la sola prima fase o soltanto nella seconda.

6. Passiamo al caso in cui la quantità di elettricità mandata nel voltametro in una fase della corrente alternante, pur essendo minore di quella considerata nel caso precedente, superi quella che occorre al dato voltametro per conferirgli il massimo di polarità. Al n. 11 della 1ª nota abbiamo indicato come si stabilisce il regime di polarità allorchè il voltametro viene inserito all' origine di fase della intensità, ed è rappresentato da quella figura IV.

Conservando a τ il solito significato, si comprenderà facilmente come se l' istante di chiusura del circuito appartiene all' intervallo da 0 a T-τ il voltametro possiederà al tempo T il massimo di polarità, cosicchè al di là di questo istante l' andamento di polarità del voltametro sarà ancora quello indicato dalla citata figura.

Se invece il voltametro entra a far parte del circuito in un istante appartenente all' intervallo da τ a T, alla fine della prima fase si troverà con una polarizzazione assai piccola, che verrà prontamente distrutta al cominciare della seconda fase. Resterà perciò nella seconda fase tanta elettricità da conferire non solo al voltametro il massimo di polarità, ma da rendere talvolta possibile anche un apparente sviluppo elettrolitico. Ciò è rappresentato dalla

curva a', b', c', della seguente figura 2ª. Al di là del tempo $2T$ si stabilirà un andamento uniforme pulsante inegualmente nei due sensi c', d', e' ..., che è il simmetrico di quello c, d, e che si aveva introducendo il voltametro in un istante dell' intervallo da 0 a T-τ, rapporto all' asse dei tempi, e spostato di una fase della intensità di corrente.

Fig II

Vediamo ora quale è l' andamento che si stabilisce se il voltametro si intenda inserito nel circuito in un istante dell' intervallo da T-τ a τ. Poichè quest' intervallo contiene secondo le nostre premesse il punto $\frac{T}{2}$, diciamo subito come se a questo istante si verificasse la chiusura della corrente sul voltametro, alla fine della prima fase si avrebbe una polarità minore del massimo, che sarebbe distrutta solo al tempo $\frac{3T}{2}$, e che riproducendosi allora le condizioni iniziali si avrebbe un andamento costante spostato di mezza fase rapporto alla intensità, pulsante egualmente nei due sensi, simmetrico rapporto a suoi massimi. Se l' istante di chiusura del circuito restando compreso nell' intervallo da T-τ a τ, si trovi a destra od a sinistra del punto $\frac{T}{2}$, si avranno per l' andamento di polarità del voltametro delle curve che scostandosi da questa simmetrica si avvicineranno più o meno alla curva c' d' e'... o all' altra c, d, e.... L' andamento di queste curve sarà fin da principio stabilmente definito.

Dunque se si verifica :

$$\frac{T}{2} < \tau < T$$

la polarità del voltametro, qualunque sia l' istante di fase in cui esso è introdotto nel circuito della corrente alternante, avrà un andamento rappresentato da una curva che prolungata, quando occorra, nella prima fase avrà il suo punto di zero compreso nello intervallo da T-τ e τ, più prossimo all'uno o all'alro estremo a secondo dell' istante di chiusura. La polarità potrà pulsare egualmente od avere valori differenti nei due sensi, assumendo per molti casi periodicamente il massimo in una direzione.

Naturalmente dal punto di vista sperimentale, tenuto conto cioè della durata di chiusura del circuito, avrà maggiore probabilità quella curva simmetrica rispetto all' asse dei tempi, massime se il numero delle alternazioni sia notevole e se si considerasse il fenomeno dopo qualche tempo dacchè ebbe principio.

7. Veniamo finalmente al caso in cui:

$$\tau \overline{>} T$$

che può considerarsi un' appendice del precedente, e completiamo quanto ne fu detto al n. 8 della 1ª nota. Se si intende che il voltametro sia inserito nel circuito al tempo 0 o al tempo T si avrà un regime di polarità rappresentato dalla figura 1ª dell' altra nota, o da una curva simmetrica di $0M + 2T$, rispetto all' asse dei tempi e spostata di fase come si vede nel tratto $T\ M_1$. Fra queste due forme estreme pulsanti ciascuna da una sola parte, sono comprese le infinite altre forme di polarità se si intende variabile lo istante di chiusura da 0 a T. Tali forme oscillano da una parte e dall' altra intorno ad una curva che pulsando egualmente dalle due parti ha i suoi punti di zero a mezza fase dalla curva d' intensità.

Varrà dunque anche per questo caso l' osservazione fatta in fine al n. precedente, e si potrà concludere che (allorquando elet-

trolisi non ci sia) dopo un buon numero di alternazioni della corrente, la polarità del voltametro segue un andamento analogo a quello *b, c, d* della figura 3ª della prima nota, i cui massimi tanto più si avvicineranno al massimo *A* per quanto più la quantità di elettricità mandata nel voltametro in una sola fase della corrente si approssima al doppio di quella che è necessaria per conferire al voltametro il massimo *A* di polarità. Specialmente quando il numero delle alternazioni della corrente sia abbastanza grande, nel campo sperimentale, non si potrà attribuire dopo qualche tempo dacchè il fenomeno ha avuto principio, troppo importanza al fatto che l' introduzione del voltametro nel circuito della corrente si sia verificata nella prima piuttosto che nella seconda fase.

8. La figura 2ª della Memoria del Mengarini contiene delle curve simili a quelle da noi riferite per rappresentare l' andamento di polarità di un voltametro allorchè l' elettrolisi si compie, e che l'Autore descrive (1) senza dar ragione dello spostamento di fase rapporto alle curve di intensità (2). La dimostrazione che fa dello spostamento di 90°, si deve intendere riferibile al solo caso in cui elettrolisi non sia possibile; e però da essa si dedurrebbe come lo sviluppo elettrolitico sia possibile quando la quantità di elettricità mandata nel voltametro in una fase della corrente alternante supera quella necessaria a conferire al voltametro stesso il massimo di polarità, ciò che non è rigoroso dopo quanto abbiamo esposto.

9. Tuttociò dà ragione dello studio fatto intorno al comportarsi della polarità del voltametro, proveniente dai depositi elettrolitici che sono mutabili di grandezza e di sede. Il metodo che ho seguito è stato forzatamente una indagine minuta attraverso i casi particolari, mancando di una formola che esprima il valore della polarità anche quando esso ha raggiunto il massimo, cioè per tempi anche superiori a τ. Possedendo tale formola e seguendo il metodo del Favero, di applicare cioè la legge di Ohm, a parte le dif-

(1) Mengarini Memoria citata—pag. 562 in fine.

(2) Favero—Memoria citata. Introduzione—pag. 111.

ficoltà di integrazione, la ricerca sarebbe stata semplice e completa.

Si vedrà più oltre come una semplice osservazione consenta di estendere al caso generale del fenomeno, per cui si tien conto anche dell' effetto della polarità del voltametro sul regime di intensità, i risultati testè ottenuti.

La formola del Bartoli per ragioni proprie al metodo seguito nelle sue ricerche sperimentali, suppone $\tau = \infty$ tantochè parrebbe che per grandi polarità la formola più probabile debba essere:

$$p = A\left(1 - 10^{-\frac{aq}{s\,(q_0 - q)}}\right) \quad \text{con} \quad q = \int_0^t I\,dt$$

dove q_0 rappresenta la quantità di elettricità che è capace di conferire al voltametro il massimo di polarità. I coefficienti per questa formola che si potrebbero dedurre dalle esperienze del Bartoli (quando fosse esattamente noto q_0) non farebbero contenere i valori calcolati a così breve distanza dai valori sperimentali da esso ottenuti, come risulta applicando direttamente la formola del Bartoli stesso, però le differenze (come è facile dedurre) si manterrebbero negative come quelle che egli trovò, ciò che non sarebbe certamente assurdo rammentando la grande velocità con cui a circuito chiuso le polarità dei voltametri decrescono. Si noti che tali velocità sono proporzionali al valore assunto dalla polarità stessa. (1)

Questa formola serve bene fino a che:

$$\int_0^T I dt \leq q_0$$

ma dal punto di vista dell'elettrolisi a correnti alternanti non avrebbe migliore fortuna di quella del Prof. Bartoli occorrendo che possa supporsi come abbiamo visto a suo luogo che sia:

$$\int_0^T I dt \geqslant 2q_0$$

10. Supponiamo ora, riferendoci però soltanto all' andamento della polarità del voltametro, che alla quantità I rappresentante

(1) Bernstein—Pogg. ann. 155 pag. 177—1875.

fin qui la intensità della corrente della dinamo , cioè l' intensità della corrente che percorre il circuito nell' ipotesi di una grande resistenza interpolare , si dia il significato dell' intensità vera e propria della corrente, anche se essendo piccola la resistenza, si debba tener conto dell' effetto che produce sopra di essa la forza elettromotrice di polarità del voltametro.

In altre parole suppongasi che I sia l' intensità di corrente risultante dalla forza elettromotrice della dinamo e da quella di polarità del voltametro.

Le considerazioni da noi fatte intorno ai singoli casi resteranno inalterate se si intenda dovunque che la quantità I abbia questo nuovo significato ; e in conseguenza l' andamento di polarità quando sia riferito non alla corrente che attraverserebbe il circuito, quando il voltametro sia sostituito da pari resistenza priva di capacità o d' induzione, ma all' andamento di corrente che si stabilisce effettivamente nel circuito durante la polarizzazione del voltametro, resterà ancora quello definito avanti.

Per chiarire meglio questo concetto mi riferirò ai calcoli del Favero che sono rigorosi allorchè (come osservai nella 1ª nota) la polarità del voltametro sia tanto piccola che $\frac{p^2}{4.48}$ sia trascurabile.

Riferendomi per semplicità all' ipotesi della forza elettromotrice della dinamo esattamente sinusoidale, prendendo l'espressione dell' intensità della corrente che circola nel circuito coll' effetto della polarità del voltametro (1)

$$I = \frac{A \cos \frac{\pi t_0}{T}}{R} \left\{ \text{sen} \frac{\pi (t_0 + t)}{T} - e^{-\frac{ht}{R}} \text{sen} \frac{\pi t_0}{T} \right\}$$

e costruendo con essa l' espressione di Kohlrausch :

$$- h \int_0^t Idt$$

(1) Favero—Memoria citata—pag. 113-114.

della polarizzazione del voltametro, tenendo conto della posizione:

$$tg\,\frac{\pi t_0}{T} = \frac{hT}{\pi R}$$

si trova il valore della forza elettromotrice :

$$p = A \operatorname{sen} \frac{\pi t_0}{T} \left\{ \cos \frac{\pi(t_0 + t)}{T} - e^{-\frac{ht}{R}} \cos \frac{\pi t_0}{T} \right\}$$

che è quello dedotto altrimenti dal Favero.

Il che mostra adunque come anche tenuto conto della variazione che subisce l' intensità della dinamo per effetto della polarizzazione del voltametro, i rapporti fra l' intensità vera della corrente ed il conseguente andamento di polarità, sono definiti dalla formola esprimente le leggi della polarità; cioè sono ancora quegli stessi rapporti che si sarebbero avuti non tenendo alcun calcolo dell' effetto che produce la forza elettromotrice di polarità del voltametro sulla corrente che la dinamo di per sè determinava su un circuito della stessa resistenza, supponendo quest'ultima assai grande.

Possiamo quindi concludere, se I è l'intensità della corrente che percorre effettivamente il circuito, sia o no trascurabile l' effetto della polarità del voltametro, qualora ci sia l' elettrolisi, la polarità segue un andamento formato da una curva spostata di τ rispetto ad I, con τ determinata dalla :

$$q_0 = \int_0^\tau I dt$$

con dei tratti di lunghezza T-τ', con τ' determinato dalla :

$$2q_0 = \int_0^{\tau'} I dt$$

in cui cammina parallela all' asse dei tempi, mentre le parti di raccordamento dei segmenti paralleli seguono la formola di polarità. Il massimo spostamento corrisponde a $\tau = \frac{T}{2}$ per cui $\tau' = T$, cioè al caso in cui cessa l' elettrolisi.

Nel caso in cui l' elettrolisi non ci sia, l' andamento di polarità del voltametro per ragioni a suo luogo indicate, si può ritenere spostato di mezza fase rispetto a quello d' intensità, come ha trovato anche il Favero per piccolissime polarità.

11. E qui torna molto opportuno il richiamo delle importanti esperienze del Mengarini (1), cui ho altrove accennato (2), dalle quali egli stabilì che doveva esistere uno spostamento di fase variabile fra l' intensità della corrente alternante e la curva di polarità del voltametro; spostamento compreso entro gli stessi limiti che abbiamo teoricamente preveduti. L' opportunità del presente accenno dipende da ciò che effettivamente il Mengarini in queste ricerche non aveva realizzato l' ipotesi *b*) che fu mantenuta in tutta la 1ª Nota.

Tale concordanza fra la teoria e l' esperienza torna a riprova del principio su cui mi sono appoggiato che cioè il fenomeno della elettrolisi a correnti alternanti sia espresso dalla relazione:

$$\int_0^T Idt \geq 2q_0$$

e che ho anche dedotto dalle leggi sperimentali per il caso in cui regga l' ipotesi di una assai grande resistenza nel circuito interpolare della dinamo. Ma ove si intenda I rappresentare l' intensità della corrente che percorre *realmente* il circuito, dopo quanto s' è visto, si può ritenere che questa disuguaglianza contiene il principio fondamentale del fenomeno anche quando vengano meno le ipotesi *a*) e *b*).

Caso degli elettrodi a superficie differente.

12. L' espressione della polarità di un voltametro attraversato dalla quantità q di elettricità, fu determinata sperimentalmente dal Prof. Bartoli (3) ed è la seguente:

$$p = \frac{A_1}{2}\left(1 - 10^{-\frac{B_1 q}{S_1}}\right) + \frac{A_2}{2}\left(1 - 10^{-\frac{B_2 q}{S_2}}\right)$$

(1) Mengarini—Memoria citata pag. 572 a 580.

(2) Vedasi Iª nota pag. 2 e pag. 23.

(3) Bartoli—Memoria citata—pag. 270.

dove S_1 , S_2 rappresentano le superficie dei due elettrodi, e può ridursi a quella che abbiamo citata (1), qualora nessuna azione si eserciti fra i componenti dell' elettrolito od esso stesso e gli elettrodi. Questa condizione equivale ad ammettere che per $S_1 = S_2$ le polarità dei due elettrodi sieno uguali.

Ma se uno dei prodotti elettrolitici abbia una azione speciale con uno solo degli elettrodi di egual natura, come anche se gli elettrodi essendo di diversa natura uno sia attaccabile dall'elettrolito o da alcuno dei suoi elementi, la polarità dei due elettrodi sarà differente, e la forza elettromotrice del voltametro ne sarà la somma.

Circa la determinazione della quantità q_0 di elettricità che è capace di conferire ad un tal voltametro il massimo di polarità, nessuna indicazione si può dare, non avendo il Bartoli messo in evidenza i valori dei coefficienti costanti, ma si comprenderà come tale quantità debba ritenersi fissa.

Ciò posto, ripensando a quanto si è detto per il caso di elettrodi identici quando il voltametro si intenda percorso da correnti alternanti, sarà facile dedurre come le considerazioni e i risultati allora ottenuti si mantengono inalterati, e solo muterà la forma delle curve con cui si raccordano i tratti orizzontali della curva di polarità per il caso in cui l' elettrolisi ha luogo, mentre muterà la forma intera della curva di polarità allorquando:

$$\int_0^T Idt \leq 2q_0$$

I punti di zero e tempi di massimo restando però gli stessi nessuna modificazione verrà apportata allo spostamento di fase esistente fra la curva rappresentativa della intensità di corrente, e quella della polarità del voltametro.

Se entro i limiti di densità di corrente per cui valgono le deduzioni sperimentali del Bartoli, si intenda di fare in modo che la differenza fra le superficie di due elettrodi di egual natura divenga

(1) Nota I^a—pag. 8.

grandissima, si vedrà scemare fino a quantità inapprezzabili il valore della polarità dell' elettrodo maggiore e l' altro si avvicinerà al massimo di polarità eguale ad $\frac{A}{2}$. In tali condizioni il fenomeno elettrolitico sarà possibile e poichè il salto di potenziale si verifica al contatto fra il piccolo elettrodo e il liquido, là avrà luogo il lavoro chimico di decomposizione e là soltanto compariranno i prodotti elettrolitici.

Quando invece la densità della corrente su uno degli elettrodi sia assai grande, si presentano dei fenomeni singolari osservati per la prima volta dal Mengarini (1), e di cui non è ben nota ancora l' origine. La grandissima resistenza che allora istantaneamente assume il voltametro appalesa appunto di essere entrati in un nuovo ordine di fenomeni.

(1) Mengarini — Memoria citata — pag. 558 e 568.

Sul calore specifico fino ad alta temperatura di alcune roccie della Sicilia.

NOTA II.

del Prof. ADOLFO BARTOLI

Questa nota fa seguito a quella pubblicata nel Vol. III serie 4ª pag. 61 di questi atti.

Era infatti importante confermare i resultati ottenuti con le lave, in altre roccie di origine diversa.

Il metodo tenuto in queste determinazioni è quello stesso descritto nella memoria sopra citata e così pure furono impiegati gli stessi apparecchi. I campioni delle roccie che mi servirono in questo nuovo studio, li ebbi dalla gentilezza del compianto mio collega Prof. Orazio Silvestri.

Aggiungo senz'altro la tavola seguente, nella quale, oltre a molte roccie della Sicilia, sono pure compresi alcuni minerali. Nella tavola sono scritti tutti i dati occorrenti pel calcolo del calore specifico medio fra la temperatura ordinaria e quella T. Il calore specifico C è dato con tre cifre significative, quantunque dopo un accurato esame, non possa rispondere che della esattezza delle prime due. Insieme ho unito il peso specifico delle roccie, misurato sulla stessa porzione che mi ha servito per la misura calorimetrica.

Ecco il significato delle lettere che entrano nella tavola seguente:

P peso dell'acqua, più l'equivalente in acqua del vaso calorimetrico, dell'agitatore e del termometro.

P' peso della roccia.

T temperatura iniziale della roccia.

t temperatura iniziale del calorimetro.
θ temperatura del calorimetro dopo 2'.
θ' temperatura del calorimetro dopo 6'.
C calore specifico medio della roccia fra T e θ.
δ peso specifico della roccia alla temperatura ordinaria.

NOME DELLA ROCCIA	P	P'	T	t	θ	θ'	C cal. spec. fra T e θ	δ peso specifico
Basalto con Mesotipo di Acicastello . .	613	80	99,86	20,05	22,41	22,30	0,238	2.69
Ciclopite con Basalto dell'Isola Trezza .	613	79	99,86	20,17	21,82	21,78	0,165	2,86
Breccia basaltica delle colline di Acicastello	613	70	99,87	21,96	23,70	23,65	0.202	—
Breccia Basaltica del feudo Carmito presso Lentini	613	65	99,83	19,85	21,81	21,72	0,241	
	816	30	271,1	25,27	27,46	27,40	0,247	2,61
	816	30	653,2	25,35	31,42	31,25	0,268	
Basalto con aragonite (spiaggia dell'Agnone, Provincia di Siracusa)	613	90	99,84	20,02	22,37	22,29	0,209	2.66
Basalto brecciforme fra l'Agnone e S. Calogero	613	100	99,84	20,10	23,05	22,94	0,239	
	816	30	615,4	24,65	30,32	30,17	0,266	2,77
	816	30	691,6	25,05	31,88	31,65	0,285	
Basalto dell' Agnone (collina presso la spiaggia)	612	89,5	99,85	20,37	22,67	22,60	0,206	
	816	30	247.0	24,69	26,52	26,48	0,230	2,96
	816	30	642,8	25,96	31,52	31,40	0,249	
Marna con cristalli di Analcime, dell' Isola Trezza.	613	78,5	99.86	20,24	22,27	22,23	0,205	2,39
Basalto cellulare con Mesotipo e Gismondina (di Acicastello)	613	80	99,86	20,35	23,02	22,94	0,269	2.51
	816	30	203,2	23,02	24,83	24,80	0,278	
Basalto della valle di S. Paolo (presso Primosa)	613	49,8	99,90	20,33	21.96	21,95	0,257	2,87
Basalto della contrada di Carlentini . .	613	50	99,90	20,58	21,90	21,88	0,212	
	816	30	364,7	23,37	26,35	26,30	0.241	2,78
	816	30	556,3	22,45	27,32	27,22	0,252	
Basalto (preso presso il ponte Pozzarello, sopra Melilli, Prov. di Siracusa). . .	613	70	99,90	20,68	22.50	22,45	0.208	
	816	30	235,5	23,40	25,13	25,10	0.225	2,95
	816	30	778,8	27,44	34,48	34,30	0,259	
Basalto preso sotto il paese di Melilli. .	613	100	99,90	20,75	23,27	23.20	0,203	
	816	30	363,6	22,83	25.82	25.77	0.242	3.01
	816	30	835,5	27,60	35,15	34,83	0,260	
Basalto preso nell'antico feudo di S. Gusmano (presso Augusta).	613	70	99,87	20,71	22,60	22,60	0,214	2,66
Basalto delle vicinanze di Buccheri (Prov. di Siracusa)	613	70	99,87	20,65	22.38	22,35	0,197	
	816	30	482,0	22,72	26,65	26.57	0,236	2,92
	816	30	878,5	26,47	34,45	34,26	0,259	
Basalto dei contorni di Giarratana (Prov. di Siracusa).	613	70	99,86	20,02	21,85	21,77	0,209	
	816	30	586,3	25,14	30,15	30,03	0,247	2,88
	816	30	695,2	29,70	36,18	35,90	0.287	

NOME DELLA ROCCIA	P	P′	T	t	θ	θ′	C cal. spec. fra T e θ	δ peso specifico
Basalto dei dintorni di Monterosso (Prov. di Siracusa)	613	80	99,86	20.10	22,12	22,03	0,202	2,93
	816	30	701,7	23,67	30,00	29,85	0,258	
Basalto con Aragonite della scalazza di Acireale	613	70	99,79	21,43	23,20	23,16	0,204	2,83
Analcime dell' Isola Trezza	613	70	99,85	20,85	22,74	22,72	0,216	2,73
	816	30	492,1	24,81	28,96	28,84	0,246	
Basalto dell' Isola Trezza	613	70	99,85	20,85	22,69	22,65	0,210	—
	816	30	528,8	24,58	29,60	29,48	0,276	
Termantite	613	66	99,78	21,80	23,45	23,40	0,203	2.49
	816	30	776,8	28,51	35,58	35,31	0,263	
Dicco Basaltico posteocenico di Scillato (Provincia di Palermo)	613	60	99,81	21,62	23,27	23,22	0,223	2,72
	816	30	537,6	24,15	29,06	28,94	0,265	
Feldispato Ortoclasio (dell' Elba)	613	45	99,93	24,07	25,18	25,14	0,204	2,54
	816	30	309,3	25,95	28,27	28,20	0,226	
	816	30	714,9	27,17	33,44	33,27	0,253	
Granito dell' Elba	613	60	99,84	22,86	24,34	24.28	0,203	2,62
	816	30	524,5	22,50	26,66	26,57	0,229	
	816	30	790,8	27,98	35,22	34,93	0,265	
Magnetite granulare	613	56,7	100,07	23,93	25,11	25,09	0,172	5,03
	816	60,7	230,9	27,00	29,95	29,85	0,199	
	816	57,8	521,4	26,99	34,82	34,54	0.230	
	816	58,7	702,0	24,10	35,23	34,88	0,235	
Quarzo	613	50	99,81	21,60	22,78	22,72	0,191	2,63
	816	30	312,1	25,97	28,46	28,40	0,241	
	816	30	417,0	24,80	29,12	28,82	0,308	
	816	30	530,0	24,00	29,76	29,58	0,316	

Dalla tavola precedente risulta che il calore specifico dei basalti e di tutte le altre roccie e minerali da me studiati, va crescendo con la temperatura e che l'aumento è dapprima assai rapido, mentre alle alte temperature si fa più lento, e che anzi per alcune, il calore specifico tende ad un certo valore limite (1).

Questo risultato concorda con quello ottenuto dal Sig. Pionchon pel quarzo (2) e così pure con quelli già da me esposti nella precedente memoria sul calore specifico delle lave (Atti dell' Accademia Gioenia di scienze naturali in Catania, serie 4ª, Vol. III, pag. 61).

Istituto fisico dell' Università di Catania, 1892.

(1) Ringrazio i Signori G. Raffo e P. Pettinelli allievi di questa scuola di Fisica per lo zelo e per la intelligenza con cui mi hanno assistito in queste lunghe e faticose determinazioni.

(2) PIONCHON, Comptes Rendus, pag. 1344 1347, Anno 1888 e Beiblätter zu den Annalen der Physik Bd XII. S. 769.

Memoria X.

Applicazione della termodinamica alle eruzioni vulcaniche

del prof. A. RICCÒ

Meglio in Catania che altrove sono noti i grandiosi effetti della potenza delle eruzioni ; enormi massi, immensi cumoli di lapilli e ceneri lanciati a grande distanza : torrenti di lava spinte su fino agli eccelsi crateri, e vomitata con grande impeto e lunga durata. Per esprimere questa potenza con una cifra, basti il dire che talora le lave traboccano dal cono centrale dell'Etna, sollevandosi di 3000 metri sul livello del mare, e per lo meno di altrettanto sul focolare che produce l'eruzione. Ora una colonna di lava liquida alta 3000 metri esercita una pressione enorme di circa 900 atmosfere, ritenendo (come ha trovato il Palmieri) il peso specifico della lava liquida maggiore di quello della solida , poichè questa galleggia in quella.

Ma per vedere i risultati dell' applicazione dei principii e formole della termodinamica alle eruzioni, considererò un caso relativamente modesto, e bene determinato nei suoi dati.

Prima dell' ultimo periodo eruttivo di Vulcano, secondo il prof. Mercalli, il fondo chiuso del cratere era alto 140 m. sul mare: ammettendo l' eruzione dovuta all' accesso dell' acqua marina sui materiali vulcanici caldi, è naturale ritenere che nella eruzione si sia sgombrato tutto il canale vulcanico dal livello del mare alla bocca del cratere. D' altra parte il prof. Consiglio nel settembre 1889, prima dell' esplosione finale del marzo 1890, ha trovato che il fondo del cratere era alla profondità di 20 m. ; dopo quell' ultima deflagrazione il fondo era a 150 m.

Dunque fu sollevato e gettato in aria un tappo di materiale vulcanico dell' altezza di 130 m.

Quindi possiamo dire che tanto nella prima come nell' ultima

eruzione la pressione del vapore acqueo dev'esser stata tale da sollevare una colonna di materiali vulcanici dell' altezza di 130 a 140 m.

Il peso specifico dei materiali vulcanici varia da quello minimo delle scorie galleggianti sull' acqua a quello delle lave più compatte che è circa 3 volte quello dell' acqua.

Ritenendo il peso specifico medio dei materiali vulcanici solo eguale a circa quello dell' acqua, ed aggiungendo la pressione dell'atmosfera, avremo che la forza elastica del vapore il quale lanciò quella massa che chiudeva il camino vulcanico dovè essere almeno di circa 14 atmosfere, che è superiore a quella del vapore nelle caldaie delle macchine moderne più potenti.

Secondo il Regnault alla pressione di 14 atmosfere corrisponde una temperatura del vapor acqueo di 196°, la quale ben facilmente può esser conseguita dall' acqua che arriva in contatto dei materiali vulcanici incandescenti, che sono a più di 1000°.

Siamo adunque nel caso di una caldaia a vapore a 14 atmosfere di cui venga aperta la valvola di sicurezza, e possiamo applicare la formola dello Zeuner (1) relativa ai getti di vapore, ed avremo i seguenti risultati, che per il nostro scopo ho calcolato in cifre tonde, poichè sarebbe inutile una maggiore esattezza.

Avremo dunque che dalla bocca uscirà un getto di vapore umido al 14 %, densissimo, 540 volte come l'aria; nella quantità di 666 kg. al secondo per ogni mq. della bocca stessa, con una velocità di 941 m. al secondo, per cui questa massa enorme sarà animata di una energia cinetica di 45260 chilogrammetri per ogni suo chilogrammo di peso il che vuol dire, che prescindendo dalla resistenza dell' aria, questo vapore si slancerebbe all' altezza di circa 45 chilometri.!

Fatta dunque anche la debita e forte riduzione causata dalla detta resistenza dell' aria, resterà pur sempre una considererevole altezza, e non vi sarà da sorprendersi dall' altezza di 10 $^1/_2$ Km. a cui effettivamente giunse il fumo di Vulcano, secondo le misure

(1) *Théoric meccanique de la choleur* pag. 399.

fatte da me col teodolite all' Osservatorio di Palermo, donde vedevasi assai bene il *pino* dell' eruzione del 6 gennaio 1889.

Ma oltre all' energia cinetica, bisogna tener conto dell' energia termica sviluppata dal detto miscuglio condensandosi in acqua ad una temperatura poco diversa da 0° nelle alte regioni dell' aria: ossia bisogna tener conto del calore di riscaldamento a 196° che è di 199 colorie e del calor latente o meglio di vaporizzazione della parte di vapore nel miscuglio che è di 471 calorie, sottraendone il calor interno di espansione, che riteniamo speso nel prorrompere del getto nell' aria, che è di 48 cal.; talchè risulta il calore totale ceduto dal miscuglio nella condensazione e raffreddamento in seno all' atmosfera di calorie 563 per chilogramma, e di 375000 cal. per i 666 Kg. eruttati al secondo: equivalenti ad una energia meccanica di 160,000,000 chilogrammetri, cui devesi aggiungere l'energia cinetica trovata per il getto cioè 45260 chilogrammetri per chilogramma, ossia 30,000,000 chilogrammetri per i 666 chilogrammi.

Questo vapore a 14 atmosfere colla espansione nell' aria (espansione che supporremo *adiabatica*, cioè senza perdita notevole di calore perchè fatta rapidamente) assumerà secondo la nota formola abbastanza approssimata dello Zeuner, assumerà dico, un volume circa 10 $^1/_2$ volte maggiore, cioè diverrà di 9880 mc. al secondo per mq. della sezione eruttante.

Il prof. Consiglio dopo l' eruzione del marzo trovò che la bocca di Vulcano, in fondo al cratere era di forma presso poco circolare e col diametro di circa 10^m, cioè coll' area di 78 m.q.

Ammettendo anche che questa bocca non si sia parzialmente ostruita o ristretta, col ricadervi dei materiali vulcanici, cessata l' eruzione e ritenendo che pure durante l' esplosione avesse quest' area di 78 mq. si attingono i seguenti risultati ancora più grandiosi.

Peso di vapore eruttato al secondo 51900 Kg., volume 73400 mc. e dopo l' espansione adiabatica 770640 mc. in un minuto primo di continua eruzione in questa condizione si avrebbe dunque eruttati 3116880 Kg. di vapore, che si espanderà in una nube di 46238000 mc. la quale condensandosi darebbe sull' estensione di un chilome-

tro quadrato, una pioggia torrenziale di 3,1 millimetri al minuto, ossia di quasi un decimetro in mezz'ora; pioggia capace di produrre quelle terribili alluvioni che non di rado si osservano sui pendii ed alla base dei vulcani in eruzione. Il detto spiegherebbe anche il denso annuvolamento e l' esteso oscuramento del cielo durante le grandi eruzioni.

E se calcoliamo l' energia complessiva cinetica del getto e l'energia meccanica equivalente alla termica svolta dalla condensazione e raffreddamento del vapore eruttato in un minuto , avremo 11400 milioni di chilogrammetri di energia per metro quadrato dalla bocca e di 890,000 milioni di chilogrammetri per la bocca di 78 mq. Ben capaci di produrre tutti gli imponenti fenomeni meccanici, fisici, ed elettrici che accompagnano le eruzioni.

Memoria XI.

Sulla influenza luni-solare nelle eruzioni

del Prof. A. RICCÒ

Volendo cercare gli indizii di una influenza del sole e della luna sulle eruzioni, è naturale il considerarla analoga all' azione meccanica dai medesimi astri esercitata nel produrre le maree; ma intanto è chiaro che il passaggio (superiore od inferiore) dei singoli astri al meridiano di un vulcano effettuandosi due volte al giorno, non potrebbe influire sulla data, ma solamente sull'ora dell'eruzione, ben inteso con ritardi e complicazioni fra causa ed effetto, assai meno facili da spiegarsi di quelli che hanno luogo nel fenomeno delle maree. E siccome poi l'eruzione raramente è un fenomeno istantaneo e semplice, e inoltre per molte eruzioni, specialmente antiche non si conosce l'ora in cui ebbero luogo, in generale non sarebbe utile il confrontare l'ora del passaggio (superiore od inferiore) della luna al meridiano del vulcano, coll'ora dell'eruzione.

Ma il sole e la luna potranno avere una influenza maggiore nei giorni in cui la loro azione si combina, per essere i due astri l'uno presso l'altro sul meridiano del vulcano (in congiunzione) od anche sul meridiano medesimo, ma in punti diametralmente opposti (in opposizione): e ciò sempre nella supposizione che il modo di agire degli astri sulle eruzioni sia anologo a quello sulla marea.

Inoltre l' attrazione della luna si farà sentire maggiormente quando è perigea, cioè alla minor distanza dalla terra.

Il prof. G. Mercalli (1) all'occasione di redigere la relazione di

(1) Sopra il periodo eruttivo dello Stromboli cominciato il 24 giugno 1891. Relazione dei Proff. A. Riccò e G. Mercalli, con Appendice dell'ing. S. Arcidiacono—*Annali dell' Uff. Centr. Meteor. e Geod. Serie Seconda — Parte III*ª, *Vol. XI — 1889.*

una nostra visita all' eruzione di Stromboli, ha composto un quadro delle eruzioni conosciute e dello stato di quel vulcano da tempi antichi fino ad ora.

Per avere le posizioni del sole e della luna a quelle date mi sono rivolto al prof. Zona che dirige l'osservatorio di Palermo, nel quale io sapevo esistere una ricca collezione di almanacchi anche antichi.

Ma per le epoche delle eruzioni più remote, mancando le effemeridi pure in quell' Osservatorio, il prof. Zona ha avuto la grande cortesia di farne il laborioso calcolo; per le recenti eruzioni il compito è stato fatto da me.

Non volendo riferire qui una congerie di cifre non indispensabile all'esposizione di questo mio studio, mi limito a riportare nella tabella I[a] le date del principio dei varii periodi di singolare attività eruttiva ed i relativi dati astronomici, però soltanto colla approssimazione che può esser necessaria in tal sorta di ricerche.

TABELLA I.

DATA del principio dei periodi di singolare attività	A MEZZODÌ MEDIO DI STROMBOLI						Tempo del passaggio della Luna al meridiano superiore	LUNA PERIGEA	Differenza colla Data	
	Ascensione retta della Luna	Moto orario	Declinazione della Luna	Moto orario	Ascensione retta del Sole	Declinazione del Sole				
1638 Marzo 27	$10,^h 22^m$	$+ 2,^m 13^s$	+ 5,46	— 14′,52″	$0^h,23^m$	+ 2°,32′	$10,^h 21^m$ *p*	24 mar. *m*	+ 3	Opposizione
1688 Giugno 5	10,53	+ 2,9	+ 11,38	— 15,′3″	4,56	+ 22,38	6,13 *p*	24 magg. *s*	+ 12	
1855 Ottobre 1	5,16	+ 2,23	+ 26,53	+ 4,13	12,28	— 3,4	4,30 *a*	24 sett. *s*	+ 7	
1865 Gennaio 27	20,38	+ 2,27	— 13,20	+ 9,12	20,40	— 18,22	0,2 *p*	29 genn. *m*	— 2	Congiunzione
1874 Settembre 1	2,52	+ 2,30	+ 18,10	+ 13,18	10,42	+ 8,16	3,50 *a*	29 agosto mezz.	+ 3	
1879 Febbraio 4	6,54	+ 2,24	+ 24,52	— 5,53	21,11	— 16,15	10,6 *s*	9-10 febb. *s*	— 4	
1879 Giugno 3	15,34	+ 2,41	— 23,45	— 2,6	4,44	+ 22,19	11,19 *s*	3 giugno *m*	0	Opposizione
1881 Ottobre 15	7,50	· · 2,6	+ 17,18	— 7,16	13,22	— 8,41	6,17 *m*	4 ottobre	+ 11	
1891 Giuguo 24	21,22	+ 2,34	— 23,58	+ 7,40	6,11	+ 23,26	1,48 *m*	26 giug. *m*	— 2	Opposizione

TABELLA II.

DATA	Opposizione 27 mar. 1638	Congiunzione 27 genn. 1865	Opposizione 3 giugno 1879	Opposizione 24 giugno 1891
Passaggio della luna al meridiano sup. od inf.	$10^h\ 21\ p$ sup	$0^h\ 2^m p$ sup	$11,^h\ 19^m p$ sup	$2^h, 20^m\ p$ inf
Ascensione retta della Luna	$10^h, 45^m$	$20^h, 35^m$	$16^h, 4^m$	$20^h, 28^m$
Ascensione retta del Sole	0, 25	20, 40	4, 46	6, 11
Differenza . . . *a)*	10, 20	5	11, 18	14, 17
Differenza . . . *b)*	1, 40		0, 42	2, 17
Differenza . . . *c)*	25.°	1° 1/4	10° 1/3	34°, 4 1/4
Declinazione della Luna	+ 3°, 11′	— 13°, 20′	— 25°, 5′	— 23°,42′
Declinazione del Sole .	+ 2, 42	— 18, 22	+ 22, 22	+ 23, 26
Somma e differenza (*d*).	5°, 55′	5°, 2′	2,° 43′	0°, 16′
Data del Perigeo . .	24 marzo m.	29 genn. m.	3 giug. m.	26 giug. m.

Fra le nove date di principio di eruzione si rileva che al 27 marzo 1638, 3 giugno 1879, 24 giugno 1891, a mezzodì (medio) di Stromboli vi era prossimamente opposizione di sole e luna, e che al mezzodì del 27 gennaio 1865 gli astri medesimi erano assai vicini alla congiunzione.

Computando poi le coordinate degli astri in questi giorni al momento in cui la luna passava per il meridiano di Stromboli, ossia al momento della sua maggior azione, si hanno i dati riuniti nella tabella IIª, dove sono anche le differenze (*a*) delle ascensioni rette (per le congiunzioni) od il loro supplemento (*b*) a 12ʰ (per le opposizioni) ed anche il loro valore tradotto in arco (*c*); così pure vi sono *(d)* le somme algebriche delle declinazioni (per le opposizioni) e le differenze (per le congiunzioni). Le quantità *(c)* e *(d)* indicano per tanto di quanti gradi la luna era lontana dalla

posizione del sole (per le congiunzioni) o da quella diametralmente opposte (per le opposizioni).

Dall' ispezione di questa tabella si deve convenire che nei quattro casi considerati le dette distanze specialmente in declinazione sono piccole; le differenze in ascensione retta hanno meno importanza perchè non producono che una mancanza di perfetta simultanietà dei massimi d'azione dei due astri, la quale non può produrre una notevole diminuzione in un effetto che deve sempre prodursi con ritardo per cause diverse.

È da notarsi pure che due dei quattro periodi di attività vulcanica or considerati cominciarono in giugno, quando il sole in meridiano ha la massima altezza sull' orizzonte e la luna ha la maggiore altezza sull' orizzonte dell' emisfero opposto: in altri termini quando per Stromboli il sole è alla minima distanza dallo zenit e la luna a minima distanza dal nadir, che sono pure posizioni di massima azione.

Ma nella tabella 1ª si può rilevare una coincidenza anche più notevole: considerando la data in cui la luna era perigea, cioè alla minima distanza dalla terra nella rivoluzione mensile, si vede che, eccettuati tre casi, negli altri sei vi è piccola differenza fra la data del principio dell' eruzione e quella del passaggio della luna al perigeo, e ciò specialmente nei quattro casi citati in cui la luna era anche presso alle sizigie (V. Tabella II).

Queste coincidenze, quantunque non possano servire a stabilire una legge, hanno però qualche significato, e mostrano che molto probabilmente a determinare le maggiori conflagrazioni dello Stromboli può influire la maggior prossimità della luna ed il combinarsi della sua attrazione con quella del sole in modo anologo a quella che ha luogo nelle maree.

E ciò pare non abbia nulla di inverosimile; poichè quando la tensione del vapor acqueo nelle viscere del vulcano è tale da esser sul punto di vincere la resistenza e pressione dei materiali che si oppongono alla sua uscita, si comprende come possa bastare un' azione anche debole per determinare l'esplosione.

Sarà necessario di fare analoghe ricerche per altri vulcani, onde vedere se queste coincidenze si verificano con frequenza. Quanto al Vesuvio , è noto che il prof. Palmieri da molto tempo ha trovato risultati conformi agli esposti sopra.

Citerò anche un esempio recente e notevole delle coincidenze sopra esposte. Il principio dell' eruzione sottomarina di Pantelleria, al 17 ottobre 1891 , ebbe luogo giusto quando il sole e la luna erano circa l' uno opposto all' altro in linea retta sul meridiano di Pantelleria, ed inoltre la luna era prossima al perigeo.

Memoria XII.

Contribuzione alla Vulcanologia delle Isole Eolie.

I proiettili e l' interno meccanismo eruttivo di Vulcano

del prof. S. CONSIGLIO PONTE

Nell' adunanza ordinaria del 21 giugno 1891 (1) promisi che sarei tornato su Vulcano comunicando uno studio speciale sui proiettili, e che per ragione di deferenza non l' avrei fatto se non si fosse prima pubblicata la Relazione generale della Commissione Governativa, di cui io feci parte con l' ufficio di assistente (2).

Ho detto uno studio speciale sui proiettili, perchè fin da quando si fecero gli studi sul posto e principalmente in seguito, quando potei studiare il materiale, che raccolsi e che ho depositato nel Gabinetto della R. Scuola tecnica G. Recupero , mi persuasi di potere proporre qualche obbiezione su quanto era stato scritto sui proiettili medesimi e aggiungere la osservazione di parecchi fatti non rilevati da altri e che credo di qualche interesse per la storia di Vulcano.

I proiettili dell' ultima eruzione 1888-90 dell' Isola di Vulcano sono strappi di lava recente, cacciati fuori per successive esplosioni—Fra essi non comprendo il materiale vecchio proveniente dalla impalcatura del monte e che venne lanciato anche a grande distanza, principalmente nel principio dell' eruzione medesima.

(1) S. Consiglio Ponte—Fine del periodo eruttivo di Vulcano e stato attuale del cratere — Atti dell' Accademia Gioenia—Catania 1891.

(2) La Commissione Governativa fu composta dai professori O. Silvestri Presidente, G. Mercalli, G. Grablovitz e dall' Ing. V. Clerici—Furono aggregati come assistenti, l'Ing. Cerati, S. Consiglio Ponte, A. Silvestri.

Paragonati ai proiettili o bombe dei nostri vulcani, cioè l' Etna, il Vesuvio, ecc. hanno un solo punto di comune, la provenienza, essendo tutti blocchi più o meno voluminosi di magma elaborato nel focolare vulcanico—Nel resto dei caratteri, sia esterni che interni, costituiscono un gruppo a sè e perciò richiedono uno studio speciale e un' osservazione senza preconcetti.

La dimensione dei proiettili di Vulcano varia da quella di un pugno e anche meno , a quella di 10 e più metri cubi , qualunque possa essere il loro stato di aggregazione.

Nel marzo 1891 visitando Vulcano potei osservarne uno a struttura lapidea, sull' orlo del cratere, e del volume di circa 9 m. c. e che potea considerarsi del peso non minore di circa 15 tonnellate.

Le forme sono state trovate svariatissime tanto da potervene anche riscontrare molto strane.

I proiettili sono stati detti a tipo subsferico più o meno irregolare, ovoidale, allungato, schiacciato, ec. Tutte queste forme dipendenti da condizioni occasionali diverse non sono che forme apparenti o meglio attuali e che nulla hanno di necessaria relazione con le vere forme primitive di origine , cioè quando i proiettili si staccarono dall' apparecchio eruttivo, che li produsse.

Per uno studio fatto sotto questo rapporto propongo di distinguere, le forme *primitive* dalle attuali, che chiamo *consecutive* , per modificazioni occasionali avvenute nelle forme originarie dei proiettili medesimi.

Credo di potere affermare che tutte le svariatissime forme attuali si possano derivare e quindi ridurre a due soli tipi di forme primitive, tenuto conto delle modificazioni subìte in seguito alla loro emissione — Cioè, il *tetraedro allungato* e il *cuneo* , più o meno

irregolari, sarebbero i due tipi di forme primitive, dalle quali per diverse modificazioni provennero tutte le *svariatissime* forme attuali o consecutive.

Nel primo si possono notare quali elementi costanti due facce laterali trapezoidali convergenti superiormente e in avanti formando due spigoli piuttosto vivi; una faccia posteriore a triangolo isoscele allungato, e una quarta inferiore a triangolo scaleno che chiude il tetraedro—Nel secondo si notano due facce laterali corrispondenti ai fianchi del cuneo, convergendo in basso e formando il taglio; due antero-posteriori, sulle quali starebbe l' altezza del cuneo e una superiore corrispondente alla testa del cuneo medesimo.

Il primo tipo è riprodotto dalla fig. 6, che è un modello artificiale della forma e volume primitivi della bomba, fig. 3, entrambi orientati e quindi in condizione da potervi confrontare gli elementi corrispondenti.

Il secondo è rappresentato dalla fig. 7, una delle prime bombe eruttate da Vulcano, nella quale sono visibili le due facce laterali o fianchi del cuneo, lo spigolo inferiore e la faccia anteriore.

Esaminando i due campioni notati si rileva facilmente che nel primo il tipo è sempre allungato e tutte le possibili modificazioni non potranno cambiare questa predominanza di forma e quindi si riscontrerà in tutte quelle bombe, che possono presentare forme attuali svariatissime, ma sempre allungate. Nel secondo si ha un tipo ad elementi uguali e quindi a tipo sferico e si riscontra in tutti quei prodotti, che per quanto modificati siano, presentano sempre quell'insieme che ci dà del globoso o subgloboso e dello sferico o subsferico — Questi rapporti infatti si rilevano subito mettendo in confronto la forma riprodotta dalla fig. 3 con quella della fig. 9. La prima rappresenta il tipo della fig. 6 modificato per condizioni, che rileverò in seguito; la seconda rappresenta il massimo di modificazioni, incominciate nel campione naturale riprodotto dalla fig. 7.

La osservazione diretta su centinaia di proiettili di Vulcano mi ha confermato questa interpretazione — Essa potrà riscontrarsi

da chicchessia e sui pochi proiettili che si possono trovare nelle varie collezioni e principalmente sui moltissimi, che tuttora sono disseminati sul campo del teatro eruttivo, quasi a testimoniare un fatto di qualche importanza, perchè ci aiùta a potere conoscere l' occulto meccanismo eruttivo interno del vulcano medesimo.

Le due forme tipiche primitive appartenenti ai proiettili nei momenti di loro origine non sono casuali, ma necessarie provenendo da causa e condizioni quasi costanti ed esistenti nel focolare vulcanico.

Esse ci dànno la chiave per interpretare l'interno meccanismo eruttivo ; come questo alla sua volta ci dà la ragione delle forme tipiche dei proiettili medesimi.

Si può ammettere con molta probabilità la esistenza di grandi caverne, in cui veniva elaborato il magma lavico, che si può trovare più o meno omogeneo e che fatto saltare a brani per successive esplosioni costituiva i proiettili, cioè i prodotti più importanti quali documenti della storia di quest' ultima eruzione di Vulcano.

Fu constatato dalla Commissione Governativa, per studi fatti sul posto, che in generale ciascuna esplosione esterna era preceduta da una interna alla distanza di alcuni secondi di tempo. Questa era solamente sensibile a un orizzonte a mercurio, il quale, prima di manifestarsi l' eruzione, s' increspava alla superficie per un leggiero tremito prodotto dalla interna esplosione.

Questo fatto ci dice chiaramente che la massa di magma entro le grandi caverne del Vulcano subiva una esplosione per la forza di un agente meccanico tendente a sollevare quella massa, che avrebbe costituito una corrente di lava se fosse stata sollevata fino alla bocca del cratere o a qualche spaccatura laterale — Frequente fra noi il primo caso nel Vesuvio e Stromboli per piccola elevazione del cratere ; quasi costante il secondo nell' Etna per la insufficiente resistenza dell' impalcatura del monte di fronte alla enorme pressione della colonna di lava, che dovrebbe raggiungere l' imponente altezza di oltre 3300 metri sul livello del mare.

Quell' agente meccanico è principalmente il vapore acqueo

formantesi e accumulantesi nello interno o sotto la massa del magma, determinandovi quelle interne esplosioni segnalate dall' orizzonte a mercurio prima delle manifestazioni esterne. Ora in ciascuna esplosione interna doveva avvenire, in uno o più punti di quel nappo di magma esistente in fondo alle caverne, una frattura simile a quella che puossi originare in uno strato qualunque di suolo, ove si facesse esplodere una mina—Cioè una frattura radiale con produzione di blocchi più o meno voluminosi, dipendenti da particolari circostanze, che non cambiano per nulla l' andamento generale dell' esplosione.

Per necessità meccanica questi blocchi non potevano assumere che la forma o di cuneo o di tetraedro allungato più o meno irregolari. Dipendente l' una o l' altra forma dal modo, col quale si esplicava il potenziale dell' agente meccanico, vapore acqueo principalmente.

Se esso per energico impulso quasi istantaneo determinava la esplosione nella massa del magma, i blocchi prodotti dovevano assumere la forma di cuneo. Difatti uno strato qualunque, in cui si determina una frattura per un colpo secco, si rompe, quantunque possa avere un certo grado di pastosità, sempre in direzione radiale con convergenza corrispondente al punto di applicazione dell' impulso medesimo. Ne nascono dei cunei, nei quali i fianchi corrispondono alle superficie di frattura radiale e lo spigolo inferiore al centro d' impulso: le facce sulle quali si può segnare l' altezza del cuneo corrispondono alle superficie inferiore e superiore dello strato svèlto e fratturato, e la testa del cuneo corrisponde alla superficie di frattura, per la quale una data estensione dello strato medesimo fu staccata dal resto della massa.

In questo caso abbiamo in generale una forma subgeometrica ad elementi uguali e quindi ad elementi sferici. Dimodochè se questo strappo venisse ad espandersi per tensioni interne non potrebbe originare altro che forme sferiche o per lo meno subsferiche. Questa deduzione la troviamo confermata dalla esistenza di moltissime bombe subsferiche, una delle quali è quella riprodotta nella fig. 9.

Se l' agente meccanico opera su massa pastosa e con energia successiva e crescente, prima che determini la solita frattura radiale deve produrre una sorta di tumescenza, che tende sempre più a divenire conica. L'asse è cavo per lento e successivo sollevamento e con apice in corrispondenza al punto di applicazione dell' agente meccanico. Raggiunta la tensione necessaria a determinare la esplosione, la frattura sarà sempre radiale e i blocchi non potranno assumere che la forma di tetraedro allungato più o meno irregolare, simile nei tratti generali al modello fig. 6. Interpretando questo tipo troveremo che il dorso corrisponde alla superficie dello strato nel quale è avvenuta la esplosione: lo spigolo superiore corrisponde all' asse dell' apice massiccio della tumescenza: lo spigolo anteriore alla linea di frattura lungo la interna cavità conica: le due facce trapezoidali alle superficie di frattura radiale, e la faccia inferiore a triangolo scaleno alla superficie di frattura, che determinò lo stacco dello strato dal resto del nappo di magma. Ora tutti questi elementi trovano perfetto riscontro nella forma assunta dalla bomba riprodotta nella fig. 3, in parte deformata per modificazioni avvenute dopo uscita dal camino vulcanico. Queste modificazioni però confermano sempre più la interpretazione che ho dato a questo tipo costante e che si riscontra in centinaia e centinaia di bombe di Vulcano.

A qualunque dei due tipi rilevati possa appartenere un proiettile rigonfio e squarciato di Vulcano, costantemente presenta l' origine e il massimo di espansione e di squarciamento sulle facce laterali, corrispondenti alle superficie laterali di frattura dei blocchi originati per la interna esplosione nello strato di magma. Cioè nel tipo a cuneo corrisponde ai fianchi, in quello a tetraedro allungato, alle facce trapezoidali. Le fig. 7 e 3 mostrano chiaramente questo fatto. Nella prima il rigonfiamento e squarciatura sono poco sviluppati e la forma tipica primitiva è maggiormente conservata; nella seconda invece sono abbastanza pronunziati e la deformazione è molto inoltrata; purtuttavia la forma tipica primitiva si rileva chiaramente, come in tutte le altre bombe anche maggiormente defor-

mate. Infatti la bomba fig. 9 appartiene al tipo del cuneo e a prima vista non si riconosce, eppure studiata con attenzione., vi si riscontrano esattamente i caratteri tipici primitivi.

Questo fatto è generale perchè di necessità meccanica e non casuale. La espansione si deve ripetere dalla energia di un agente interno che tende ad espandersi, cioè dal vapore acqueo principalmente, che compenetra il magma lavico, e che, variate le condizioni di pressione dell'ambiente, tende a dilatarsi energicamente per alta temperatura, 1000 gradi circa. Ora il rigonfiamento deve svilupparsi con preferenza in quella parte del proiettile, ove il gas o vapore ad alta tensione incontra minore resistenza. Questa parte corrisponde alle superficie di frattura ossia superficie laterali in entrambi i tipi primitivi.

È in esse facce che si ha la maggiore estensione e quindi la minore resistenza all'agente interno. Di conseguenza la parte esterna che convenzionalmente si è chiamata crosta è troppo assottigliata ove è avvenuto il massimo espandimento e sempre più spessa successivamente che si va verso le parti meno espanse fino a quelle del tutto massicce, che sono verso gli spigoli o gli angoli. Verso quelle infatti la tensione interna vi agisce quasi come la risultante di tutte le singole azioni interne e quindi con maggiore intensità, mentre successivamente verso le altre diminuisce sempre più per la diversa direzione e si riduce a componenti decresenti fino a divenire nulle. Inoltre, uscendo il proiettile dal camino vulcanico risente l' abbassamento di temperatura principalmente verso gli spigoli, che irrigidiscono più presto che le faccie, le quali si conservano pastose e quindi più suscettibili a risentire l' influenza dei vapori interni, i quali si espandono per la diminuita pressione, che trovano all' esterno.

Il fatto della differenza di spessore della crosta tra la parte più espansa e il resto della bomba è anche messo in rilievo nella Relazione della Commissione, ma in termini rovesciati. In essa leggesi " le bombe in cui la crosta è notevolmente eterogenea, sono, " in generale, più sviluppate, gonfie e tondeggianti in corrispon-

" denza alla parte più sottile della crosta; e più strette, angolose,
" puntute ove la crosta è più grossa. „ E pure " che quelle bom-
" be in cui la crosta è di grossezza uniforme, hanno figura rego-
" lare subsferica od ovoidale. „ (1)

Con questa locuzione pare che la causa del maggiore sviluppo dipenda dalla sottigliezza della crosta, e viceversa; mentre che la sottigliezza della crosta è conseguenza diretta del maggiore sviluppo in quella parte del proiettile. Perciò io credo più conforme al fatto che lo spessore della crosta sia in assoluta dipendenza dalla maggiore o minore espansione della massa del proiettile subordinando la espansione medesima ad altre condizioni, cioè a quelle dipendenti dalla forma tipica primitiva. Cosicchè le bombe dette a *figura regolare, subsferica od ovoidale* sarebbero provenienti dal proiettile a tipo cuneiforme a dimensioni uguali e quindi a tipo cubico o sferico. Le altre invece *gonfie* e *tondeggianti* verso il mezzo e *più strette, angolose,puntute* verso le estremità, sarebbero provenienti dal tipo a tetraedro allungato e quindi a dimensioni disuguali.

La coincidenza della mia con la osservazione della Commissione Governativa nel rilevare il rapporto esistente tra lo spessore della crosta nelle bombe e la loro forma attuale, afferma sempre più ch' esso non è semplice apprezzamento, ma un fatto e un carattere delle bombe. Solo ci troviamo in via diversa per la interpretazione dello stesso fatto o per lo meno nella Relazione non se ne trova la ragione, mentre io propongo una spiegazione, che nasce necessariamente dalla necessaria forma primitiva del proiettile insieme allo stato del magma, che lo costituisce.

Ora la forma delle squarciature che si riscontrano sulle facce rigonfie sia dell' uno che dell' altro tipo di proiettile, è costantemente radiale (fig. 3 e 7) col centro d' irragiamento corrispondente al punto meno resistente. È questa una necessità meccanica, che dipende dalla forma primitiva del proiettile medesimo.

Questo fatto è una nuova prova che suffraga la mia interpre-

(1) Rel. pag. 161.

tazione sull' origine dei proiettili con la loro tipica forma primitiva. Come la esplosione interna, in seguito a grandi tumescenze, originava i proiettili per frattura radiale, così in questi le squarciature prodotte per rigonfiamento del magma sviluppatosi sulle facce laterali, dovevano anche assumere la forma radiale, riproducendo all' esterno , e fino a un certo limite , ciò che avveniva all' interno. Unica era la causa che agiva sopra unico magma e sotto le medesime condizioni, uniformi dovevano essere gli effetti: a identiche cause, corrispondono identici effetti e viceversa.

Le squarciature inoltre si possono distinguere in *primitive* e *consecutive* perchè formatesi in tempi diversi e per diverse condizioni. Questo fatto si rileva per i diversi aspetti e caratteri che vi si riscontrano. Le primitive si presentano con bordi a spigolo vivo come si mostrano le fratture nelle materie vetrose e con superficie di frattura piuttosto stirata e levigata. La loro estensione ordinariamente non va oltre lo spessore di quello strato esterno , convenzionalmente chiamato la crosta del proiettile. Le consecutive all' incontro sono a bordi e superficie sfrangiate e sfilacciate , si sviluppano principalmente nella massa sottostante alla crosta e distintamente appartengono alla massa piuttosto pomicizzata.

Dai caratteri che presentano le une e le altre deduco che le prime dovettero originarsi lentamente e per contrazione successiva dello strato esterno o crosta, le seconde invece per l' azione energica e non lenta dei gas o vapori interni che determinarono la espansione nella massa del magma, che venne pomicizzata.

Infatti uscito il proiettile dalla gola del cratere dovette subire una sorta d' irrigidimento alla superficie esterna per il contatto dell' aria a temperatura relativamente e succesivamente sempre più bassa. Questa nuova condizione dovette determinare la contrazione dello strato esterno e di conseguenza le fratture *primitive* o per contrazione successiva, come in tutte le masse vetrose o subvetrose che passano quasi bruscamente da un ambiente caldissimo ad altro a bassa temperatura. E quanto più s' irrigidiva lo strato esterno per lo sbalzo in meno di temperatura, tanto più esso contrae-

vasi e le superficie di frattura, che successivamente si estendevano, venivano ad essere anche successivamente stirate, non essendo ancora del tutto consolidate e irrigidite, conservando in parte lo stato originario di provenienza.

Si deve a queste contrazioni la origine di quelle schegge frequentissime alla superficie dei proiettili, come quelle che si osservano nelle bombicine della fig. 8, e quella della fig. 1. È questo un fatto che si deduce logicamente dallo studio sui diversi campioni che si possono sempre osservare, ma che io anche posso affermare per osservazione diretta, avendone avuto l' agio di esservi stato presente proprio nei momenti di origine.

Il 19 febbraio 1889 alle 2, 58 p. m. mentre si era alla base NW di Vulcano per studiare i proiettili ancora incandescenti di una esplosione, fummo sorpresi da una pioggia di massi, fortunatamente rotolanti sul pendio e non caduti direttamente, per aver potuto fare a tempo a lasciare quel posto, ove saremmo stati schiacciati e abbrustoliti. Si vedevano rizzare delle schegge per successiva contrazione dello strato esterno, mentre dalle fessure potevasi osservare l' interno della massa perfettamente incandescente al rosso vivo.

A questa prima fase dovette succedere la interna reazione prodotta dalla intensa espansione dei gas o vapori interni, che sottratti all' altissima pressione del focolare vulcanico determinavano la pomicizzazione più o meno sviluppata nella massa del proiettile e quindi il rigonfiamento e la deformazione. Di conseguenza ne nascevano le fratture *consecutive*, che sono profonde, sfrangiate e sfilacciate e dalle quali spesso avveniva la protrusione di pomice, quasi costante nelle bombe pomicee principalmente.

Una imagine esatta di questa evoluzione l' ho trovata in uno studio sperimentale che ho fatto sul pane appena messo al forno.

In esso, come in tutte le bombe si possono nettamente distinguere le superficie stirate nelle fratture *primitive*, cioè su quelle manifestatesi ove si è fatto il taglio precedente, e le *consecutive*, cioè prodottesi, essendo il pane al forno, per la espansione dei gas

e vapori , che si sviluppano dalla pasta. Sono quest' ultime quelle che si presentano sfrangiate e sfilacciate e che formano la parte scabra del panetto venuto fuori per protrusione della massa interna. La formazione di questa parte incomincia quasi dopo alquanti secondi che il panetto lievito è introdotto nel forno e in meno di due minuti primi è già completo.

Così mi credo autorizzato a fare la distinzione tra fratture *primitive* e *consecutive*, originatesi perciò in tempi diversi, attribuendo le prime alla contrazione dello strato esterno per abbassamento di temperatura, e le seconde alla espansione dei gas o vapori interni, che reagivano sullo esterno per diminuzione di pressione del nuovo ambiente.

Tutti i proiettili poi di Vulcano per quanto si siano alterati e modificati nella forma primitiva , indistintamente presentano alla loro superficie vive angolosità, che pare facciano contrasto o possano essere incompatibili con lo stato fisico originario dello strappo di magma lavico, costituente il proiettile medesimo e deformato in seguito a rigonfiamento. Non v' ha dubbio ch' esso strappato al focolare vulcanico non poteva presentarsi rigido e affatto solidificato. E appunto è stato affermato che per spiegare la formazione delle bombe bisogna ammettere nell' interno del vulcano un magma lavico *fluido,* anzi allo stato di *perfetta fluidità* (1).

È questa un' affermazione che per nulla armonizza coi due caratteri costantemente coesistenti nei proiettili di Vulcano , cioè vive angolosità dipendenti da forme tipiche originarie e rigonfiamento della loro massa. Un magma lavico supposto *fluido* non potrà dare, gonfiando, spigoli vivi e molto meno essendo in dipendenza diretta da una forma tipica e costante , che non potrebbe presentare, specialmente ammettendolo *perfettamente fluido.*

Nelle bombe dell' Etna infatti e negli strappi lavici capaci a modellarsi sui corpi che investono, si riscontrano sempre forme o rotondeggianti o accidentali per la scorrevolezza della lava , che dopo emessa origina la corrente.

(1) Rel. pp. 162, 163.

Se le bombe di Vulcano quindi fossero provenute da un impasto lavico non allo stato di *perfetta fluidità*, ma solo allo stato *fluido* ordinario, non potrebbero presentare quelle vive angolosità caratteristiche. E se per condizioni esterne qualunque le avessero presentate, non sarebbero state in dipendenza necessaria da una forma tipica, costante e razionale.

Ma d'altra parte la costante presenza delle vive angolosità non forza a dovere ammettere che le bombe si staccavano dal focolare vulcanico e venivano fuori solidificate e irrigidite, perchè dopo emesse subivano quel rigonfiamento e deformazione, non consentito assolutamente ad un magma che si sarebbe presentato solido e irrigidito.

Bisogna dunque ammettere uno stato fisico, al quale si possa consentire di assumere in origine una forma necessariamente angolosa, che deve conservare più o meno evidente, e che in contempo abbia la suscettibilità a rigonfiare e deformare sotto l'influenza di gas o vapori interni che si espandono per diminuita pressione esterna.

Lo stato pastoso è solo quello che può permettere la coesistenza di quei caratteri, altrimenti l'uno esclude l'altro. Trovo una imagine di quello stato nella pasta del pane comune, la quale conserva la forma caratteristica che le si dà e in contempo rigonfia e si squarcia sotto l'influenza del vapore o gas, che si sviluppa all'interno ad alta tensione per l'azione del calore del forno.

H. I. Johnston Lavis studiando le bombe di Vulcano paragona lo stato di cui è parola a quello che presentano la ceralacca leggermente riscaldata e il balsamo del Canadà indurito, che si spezzano sotto l'azione di un urto brusco, ma si piegano sotto una pressione leggiera e gradualmente applicata; cioè uno stato intermedio tra il solido e il liquido o d'intensa viscosità (1).

Non è improbabile che in questo stato del magma lavico si

(1) The South italian Volcanoes, by H. T. Johnston-Lavis, p. 4 Naples, F. Furchheim, 1891.

trovi una delle condizioni, che non permisero la emissione di una corrente di lava in un periodo di attività tanto lungo e tanto intenso.

Lo studio della struttura fisica dei proiettili ha fatto constatare ch'essi possono presentarsi del tutto massicci con aspetto litoide o subvitreo oppure squarciati, rigonfi e in parte o del tutto pomicei; e tra i primi e gli ultimi si può avere una serie graduata di pomicità crescente.

Tra i massicci poi se ne trovano a dirittura stratificati e a strati di diversa aggregazione fisica.—La fig. 1 riproduce la scheggia naturale di un grossissimo proiettile massiccio che nel marzo 1891 osservai nell'arco *E* di quel recinto, che abbraccia l'orlo del cratere di Vulcano. Era fratturato radialmente e appena aveva al centro un nucleo limitato quasi pomiceo.

Le superficie che nella scheggia sono stratificate corrispondono alle superficie di frattura, come anche mostrano il seguito degli strati nelle parti, donde si era naturalmente staccata la scheggia per fratturamento del proiettile.—Alcuni di essi risultano di roccia grigia e resinoide tendente a passare allo stato subvitreo, altri sono di roccia bigia tendente a formare una pasta aspra e porosa. Gli strati si alternano e variano molto di spessore non solo, ma non avvolgono concentricamente il centro di figura del proiettile e quindi escludono la supposizione che si siano formati per successivo deposito di strati attorno ad un nucleo qualunque.

All'incontro presentano le loro testate sulle parti laterali del proiettile e fanno quindi rilevare ch'esso è nient'altro, che il frammento di una massa stratificata e fratturata per impulso più o meno rapido.

La origine degli strati si deve probabilmente ai successivi strati di nuovo magma, che si dovea formare nel focolare vulcanico per successivo disfacimento, di vecchio materiale cadutovi e non ancora reso omogeneo per interrotto lavorio, causato dalle continue e

successive esplosioni.—Questa interpretazione potrebbe anche spiegare la lunga durata del periodo eruttivo—Giacchè ammettendo la continua manipolazione ed emissione di nuovo magma, questo non giungeva a rendersi omogeneo e a costituire un solo deposito, che, esaurito, avrebbe segnato la fine del periodo eruttivo medesimo. Potrebbe inoltre anche dedursi che l' acqua soprariscaldata o allo stato sferoidale, che compenetrando la massa avrebbe dato all'impasto quella omogeneità e scorrevolezza caratteristica delle correnti di lava, s'impegnava qui principalmente a determinare quel potente dinamismo, che si esplicava in continue eruzioni , per qualche tempo con molta frequenza, da raggiungere l'imponente numero di circa 350 al giorno.

Per spiegare poi la diversa struttura dei proiettili si è ammesso che quelli del tutto massicci o poco spugnosi all' interno siano provenuti dalla parte superiore del magma, creduto già quasi solidificato negli strati superficiali entro lo stesso focolare vulcanico , e quelli pomicei rappresentino gli strati più profondi allo stato piuttosto fluido (1).

Si deduce da questa interpretazione : che i proiettili del tutto pomicei non dovrebbero presentare vive angolosità in dipendenza da una forma tipica originaria , caratteristica e costante , perchè provenienti da magma suscettibile di espandersi uniformemente e quindi originare masse pomicee con predominanza globose: che i proiettili parzialmente pomicei dovrebbero presentare questa parte quasi costantemente verso il centro, con maggiore o minore estensione.

Eppure abbiamo constatato indubitabilmente che per quanto pomicei possano presentarsi i proiettili , non mancano mai quelle vive angolosità, che per la dipendenza dalla forma tipica primitiva, ci conducono a ricostruire o il tetraedro allungato o il cuneo più o meno irregolari.—Impossibile quindi ammettere in essi lo stato fluido.

In quelli poi parzialmente pomicei la massa spugnosa trovasi

(1) Gaetano Platania. Sui proiettili squarciati di Vulcano—Annali dell'Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica—1891.

ora come nucleo sensibilmente centrale, ora solo verso una parte e il resto è perfettamente compatta come i proiettili del tutto massicci. La bomba della fig. 3 e 4 ha la parte superiore pomicea e la inferiore perfettamente massiccia. Questo fatto non isolato ma comune a moltissime bombe non potrebbe spiegarsi con quella interpretazione, perchè non saprebbe trovarsi uno stato del magma lavico esistente nel focolare vulcanico , che si potrebbe forzare a presentare quel carattere; cioè da dare uno strappo, nel quale, parte sia allo stato piuttosto fluido per pomicizzare e parte quasi solidificato per conservarsi massiccio.

La Commissione Governativa ammettendo anche una differenziazione tra lo strato superficiale del magma e quelli profondi nel focolare vulcanico, ha creduto d'interpretare il fatto quasi in senso contrario.—Cioè, che gli strati superiori avrebbero originato i proiettili massicci di lava un poco più acida, a struttura porosa trachitoide e di peso specifico sensibilmente minore e gli strati più profondi avrebbero dato i proiettili massicci di lava compatta subvitrea e di peso specifico maggiore (1).

Le moltissime irregolarità che si riscontrano fra tutti i proiettili che si possono studiare dimostrano chiaramente che bisogna trovare in altre condizioni i dati per la interpretazione dei fatti sul riguardo.

Io ammetto che i proiettili si staccarono dal focolare vulcanico tutti allo stesso stato fisico e che a secondo rimasero a lungo o meno nelle anfrattuosità del camino vulcanico, oppure vennero subito espulsi all'esterno, si originarono i proiettili massicci, o quelli con nucleo a porosità crescente, o quelli del tutto pomicei. Difatti nel primo caso si ebbero il tempo necessario per solidificarsi nell'interno del camino vulcanico e perdere del tutto l'attitudine ad espandersi; nel secondo conservarono in parte più o meno lo stato fisico primitivo solo all'interno, ove si formò il nucleo più o meno pomiceo rimanendo l'esterno consolidato ; finalmente nel terzo ca-

(1) Relaz. pag. 209.

so lo strappo venne a trovare all'esterno un ambiente relativamente rarefatto, e quindi potè espandersi, pomicizzare e deformare.

Parecchi fatti osservati suffragano questa interpretazione e solo con essa si possono spiegare fondatamente.

Tra i proiettili del tutto o in parte massicci se ne osservano di quelli che all'esterno presentano la loro superficie come se fossero stati esposti a prolungata azione di vapori acidi. E realmente si dovettero trovare sotto queste condizioni essendo rimasti più o meno a lungo nelle anfrattuosità del camino vulcanico e perciò certamente esposti all'azione di tutti gli ammassi di vapori acidi sviluppantisi dal focolare vulcanico medesimo.

Questa impressione la manifestò vivamente il Prof. G. Mercalli quando ebbe ad osservare la bombicina riprodotta nella fig. 2 tav. IX della Relazione della Commissione Governativa su Vulcano. Disse di avere l'impressione di non essere *fresca*, cioè non avere superficie di pasta di recente formazione, ma piuttosto di pasta che fosse stata esposta ad azione prolungata di vapori, i quali ne avevano modificato la superficie. Questa bombicina si conserva nel Museo Vulcanologico di questa R. Università.

La Commissione ebbe a rilevare che i proiettili massicci abbondarono nelle esplosioni di maggiore intensità, ma di minore frequenza, e i cristalliti e microliti feldspatici vi sono più numerosi e relativamente minore la base vitrea (1). E doveva essere così, giacchè ostruendo il camino vulcanico diminuivano la frequenza delle eruzioni e si richiedeva maggiore potenziale per espellerli. Intanto siccome si erano consolidati lentamente, gl'individui mineralogici dovevansi formare in numero maggiore, di quelli che si sarebbero formati se la pasta subvitrea si fosse consolidata con una certa rapidità, come doveasi verificare venendo il proiettile addirittura all'esterno.

Io credo che con la mia interpretazione si spieghino tutte le modalità e irregolarità possibili, che si possano riscontrare nei proiettili di Vulcano, qualunque sia la struttura fisica ch'essi presentano.

(1) Rel. pp. 160-165.

***

Le pomici delle isole Eolie, comprese quelle di Vulcano e anche dell'ultima eruzione, sono masse di lava vetrosa soffiata e formante o dei gruppi intrecciati o dei fasci di tubicini vetrosi come mucchi di vetro filato. Non mancano, specialmente nei depositi di Lipari, le masse bollose e vescicolari, ma sempre a pareti sottilissime e del tutto vitree. Ordinariamente sono dal bianco sericeo al bigio più o meno carico, che può anche riscontrarsi in uno stesso pezzo a secondo i riflessi di luce, sotto i quali esso viene osservato. Tutte queste modalità si trovano nei varii proiettili più o meno pomicei di Vulcano, ma come rara eccezione si è trovata qualche bomba risultante di pomice intrecciata e del tutto nera.

Ignoro che si sia fatto uno studio e molto meno che si sia proposta qualche spiegazione sulla natura e provenienza di questa pomice nera.

Ho constatato che i frammenti osservati con lente d' ingrandimento o al microscopio, risultano di pezzetti di tubicini vetrosi intrecciati e nodosi e con aspetto fisico identico al vetro nero da bottiglia. Polverizzata ha dato una polvere bigio-chiara, che per nulla mostra provenire da pomice nera. Non è questo un carattere speciale, perchè la pasta nera dei proiettili ipossidianoidi, polverizzata dà precisamente la stessa polvere. Del resto la pomice nera proviene certamente dallo stesso magma, che originò quei proiettili massicci, come lo mostrarono tutti i caratteri, compresa la presenza degl'individui mineralogici, dei quali molti si conservano attaccati alle ramificazioni pomicee. Quella pomice è cosparsa di molti cristallini di sanidino, che sono sostenuti dai tubicini vetrosi, quasichè mancando le condizioni, restarono inalterati, mentre tutta la pasta fu trasformata per un soffio intestino che produsse la struttura pomicea.

Ora io credo che la massa sia rimasta nera per incompleta pomicizzazione; e di fatti manca assolutamente la struttura fibrosa che predomina nelle pomici a preferenza bianche, nelle quali la su-

perficie corrispondente alle testate dei fasci fibrosi sono abbastanza oscure, perchè risultanti dalla somma di tutti gli spessori di tubicini vetrosi. È un fatto che si osserva anche in un fascio di tubi artificiali di vetro, i quali lungo la loro superficie si vedono bianchi e nella testata del fascio si vedono di quel verde più o meno spiccato a secondo la composizione del vetro medesimo. Tutto dipende da riflesione di luce.

Una esperienza pare che suffraghi la mia interpretazione.

Feci fondere in crogiuolo refrattario e in fucina da laboratorio un pezzo di proiettile massiccio nero ipossidianoide e a mezzo di una cannuccia di porcellana vi fece arrivare un getto continuo d'aria proveniente da un mantice ad aria compresso di Viessneg. La massa rigonfiò, si fece bollosa, ma non pomicizzò e si conservò nera. Solo all'estremità della cannuccia si formò un fiocco di pomice bianca con le solite fibre seriche. Mi spiegai l' insuccesso in generale, attribuendolo all' abbassamento di temperatura della pasta fusa per l'aria che vi arrivava a temperatura ordinaria ma quel fiocco pare confermi la mia interpretazione. Pur tuttavia era mio divisamento di ripetere l'esperienza con aria fortemente riscaldata, ma le condizioni eccezionali, in cui si trovò il Gabinetto me lo impedirono.

Tra le bombe di molteplici forme se ne trovano di quelle che sembra risultassero dalla saldatura di due o tre di esse e dette perciò *geminate* e *trigeminate* sebbene, per come é stato proposto, debbano chiamarsi con proprietà *bipartite* e *tripartite,* perchè realmente sono una sola bomba divisa in due o tre parti non staccate ma a contatto fra loro per mezzo di piccola superficie. La fig. 2 riproduce due di queste bombe, studiate dalla Commissione Governativa e una delle quali è riportata nella fig. 5, tav. XIII, della Relazione generale (1).

(1) Ringrazio il Prof. G. Mercalli, che gentilmente mi favorì una positiva, dalla quale, dietro autorizzazione, ho riprodotto la fig. 2.

In questa, sul proposito è scritto, " Molte bombe presentaro-
" no questo fenomeno (di essere bipartite o tripartite), ma tra es-
" se ci limiteremo a citarne due, nelle quali le due parti sono
" tanto debolmente unite l'una all'altra, che fa proprio meraviglia
" come siano cadute fino al piano senza staccarsi „ (1).

E doveva destare grande meraviglia, perchè in tutte le pubblicazioni su quest'ultimo periodo eruttivo di Vulcano si è esplicitamente affermato che le bombe rigonfiavano e deformavano appena uscite dalla gola del cratere. Giacchè passando rapidamente ad una pressione minore, i gas interni per repentina espansione determinavano il rigonfiamento brusco e lo squarciamento dei proiettili.

La spiegazione pare rigorosamente esatta e dipendente da leggi fisiche inerenti a tali fenomeni. Ma di fronte a certi fatti, che smentiscono la spiegazione data, se le leggi fisiche non cessano di esser tali, bisogna che armonizzino con tutte le condizioni che originano i fatti medesimi. Nel caso contrario bisogna modificare l' interpretazione fino a quando non sparisca l' urto tra i fatti e le leggi fisiche.

Guidato da indiscutibili documenti posso affermare che le bombe di Vulcano non rigonfiavano e deformavano appena uscite dalla gola del cratere o lungo la vertiginosa ascesa e discesa, ma dopo di essere cadute e di essersi fermate sul pendio interno od esterno, o arrivate al piano.

Tradotta in fatto quest' affermazione s' interpreta e si spiega subito e facilmente, l' esistenza di tutte quelle varietà di casi strani, che fondatamente hanno destato grande meraviglia.

La fig. 3 rappresenta una delle bombe ch' io vidi venir fuori nella esplosione del 19 febbraio 1889, all' 1, 30' pom. La trovai sul pendio del versante NNW , ad W della Forgia Vecchia ; era ancora incandescente, e per tema che lasciata lì a raffreddare si fosse potuto guastare, la raccolsi scottante. Allora non vi scor-

(1) Relazione p. 162.

si tutti i pregi che vi rilevai in seguito, quando ebbi agio di studiarla, ma fin dal primo momento m' interessò moltissimo. Sto a credere che sia una delle più pregevoli bombe ch' abbia mandato fuori Vulcano, perchè in sè riunisce quasi tutti i caratteri sparsi in diverse bombe e perchè da sola costituisce un'importante rivelazione della vita e del meccanismo interno di Vulcano.

Un' accurata osservazione mi fece pensare per la prima volta ch' essa, e perciò tutte le bombe rigonfie, aveva assunto quello stato dopo di essersi fermata dove la trovai.

È alta cm. 33, con circonferenza al massimo rigonfiamento di cm. 63 e del peso complessivo di Cg. 4,750.

L' apice inferiore è compatto, il resto rigonfio inegualmente; alla parte superiore c' è incastonato, per un tratto, un frammento della solita dolerite, che forma maggior parte degl' inclusi.

Mi son servito di cartellini orlati a nero per richiamare l' attenzione sui punti che credo importante di rilevare. I due cartellini quadrati sul dorso limitano una macchia bianca formata da cenere bianchiccia, di cui era sempre cosparso il cono vulcanico e che vi si appiccicò al primo contatto del proiettile col suolo, cadendo dall' altezza alla quale era stato lanciato dalla esplosione. Il cartellino triangolare attaccato al frammento doleritico, indica col suo apice un' altra piccola macchia bianca, prodotta dalla stessa cenere. I cinque cartellini circolari indicano altrettante schegge provenienti dal frammento di dolerite e prodotte nell' atto del rigonfiamento del proiettile. Del resto tutta la superficie pomicea è cosparsa di piccolissime schegge del frammento principale.

Questa parte descritta è la faccia superiore che mi si presentò quando trovai la bomba; la faccia inferiore, cioè quella sulla quale poggiava, è rappresentata dalla fig. 4. Essa non ha squarciature nè parte pomicea; è tutta crosta leggerissimamente fratturata in diverse direzioni, con una grande macchia bianchiccia in *a*, prodotta da quella stessa cenere.

Ravvicinando le schegge impiantate sulla bomba, trovano posto l'una sull' altra e tutte riunite formano unico pezzo originariamente

impiantato, ove trovasi la scheggia inferiore col cartellino circolare. Abbassando il pezzo grosso per congiungerlo al resto delle parti già riunite, viene a girare di 180° sull' asse dell' attuale infissione, e la macchia bianchiccia indicata dall' apice del cartellino triangolare viene a trovarsi nello stesso piano, anzi si unifica con quella macchia, che corrisponde al letto della bomba medesima, come indica la fig. 4. Dimodochè vi si originò quando il proiettile si fermò al suolo.

Quanto si è esposto ci dice che il proiettile non cadde rigonfio; il primo contatto col suolo cosparso di cenere l' ebbe il dorso e vi si formò la macchia bianca; indi rotolò lungo il pendio e si fermò poggiando sulla superficie rappresentata dalla macchia bianca nella fig. 4 e sulla superficie ora bianchiccia del grosso frammento. Finalmente gonfiò, scheggiandosi il frammento medesimo, sollevandosi il pezzo più grosso con rotazione di 180° sul suo asse d' infissione primitiva e sviluppandosi la massa pomicea col vero rigonfiamento verso la metà esposta all' aria libera e non in quella ove trovò la resistenza nel suolo, su cui poggiava.

Ora non farà certamente meraviglia trovare a piano le due bombe della fig. 2, ove le parti che le costituiscono sono così debolmente unite tra loro.

Questi casi poi non sono isolati, ma ho constatato di potersi generalizzare a tutte le bombe che si trovano con simili caratteri.

Nel marzo 1891 mi recai appositamente a Vulcano e per accurata osservazione su uno sterminato numero di bombe ebbi a confermare la mia interpretazione. Non se ne trova una che non possa testimoniare il rigonfiamento dei proiettili dopo di essersi fermati in posto, ove rimasero. Anche pochi esempi bastano per rendere accessibili le irrefragabili testimonianze in conferma del fatto enunciato.

Si riscontrano delle bombe per metà circa conficcate nel suolo e per metà fuori; questa è rigonfia, quella compatta; vuol dire che la parte all' aria libera non incontrò resistenza e gonfiò, il resto, per la resistenza incontrata nel suolo, rimase compatto.

Ve ne sono spaccate in due metà pel rigonfiamento e lungo un piano normale al suolo; le due metà si sono allontanate di dieci e più centimetri, l' una con superficie di frattura ad angolo rientrante e l' altra, in corrispondenza perfetta, ad angolo sporgente in modo che avvicinandole combaciano esattamente.

Ne rinvenni una nella parte superiore del vallone Palisi e prossima alla grotta omonima, spacccata in due parti lungo un piano orizzontale; la metà inferiore conficcata parzialmente nel suolo, la superiore spostata per un tratto come se fosse scivolata sulla prima.

Una splendida e decisiva prova si ha nella bomba rappresentata dalla fig. 5, che trovai nello stesso vallone di Palisi alla base W del monte. É alta circa cm. 70 e con perimetro alla base di circa m. 1, 50. Non è possibile potersi negare, anzi nemmeno solo dubitare, che si sia rigonfiata ove si trova. Come si vede, la lamina a forchetta staccatasi e abbassatasi è al posto, ove si originò; e son sicuro che a nessuno passerà per la mente di vedere in quella una bomba, che si sia espansa prima di fermarsi al suolo per trovarla poi così bene conservata malgrado la caduta.

In tutte le bombe, che potei voltare sossopra, trovai come carattere generale che la parte inferiore è poco rigonfia, per l'ostacolo del suolo. Son sicuro che tutte quelle distinte in globose piriformi globose subelittiche, globose subsferiche, ecc. osservate attentamente presenteranno una parte meno rigonfia, che corrisponde alla superficie sulla quale si adagiò, fermandosi, prima di modificarsi. Se questa modificazione fosse avvenuta o quando il proiettile era in aria o quando rotolava lungo il pendio , si sarebbe rinvenuto uniforme e non con un piano di giacimento , come tutti si trovano. Se certi dubbi fossero nati quando si era sul posto durante l'attività eruttiva , si sarebbero potuti risolvere con la diretta osservazione.

Il 12 Febbraio 1889 feci l' ascensione sul cratere di Vulcano e dall'orlo assistei a parecchie eruzioni fortissime, nelle quali insieme a grandi e fitti ammassi di vapori carichi di cenere, sabbia e lipillo si vedevano uscire dalla gola sottostante, alla profondità di

circa m. 150, mucchi di proiettili di vario volume che in parte ricadevano entro il cratere e attorno. Nel posto in cui mi trovai raccolsi frammenti ancora scottanti di bombe, che di certo vi erano cadute prima che io fossi arrivato. Sarebbe stata quella una favorevole occasione per potere osservare, anche ad occhio armato, le metamorfosi dei proiettili subito appena caduti. Son sicuro che si sarebbe constatato il fatto, che ora dobbiamo dedurre, ma che del resto non è meno evidente e meno certo di quanto lo sarebbe stato se si fosse osservato allora direttamente.

Ma quì sento il peso della grave difficoltà, cui si va incontro per spiegare come i fluidi compenetranti ad altissima pressione e temperatura il magma lavico non si siano espansi rapidamente al momento in cui il pino vulcanico svolgevasi portando il materiale a pressioni rapidamente decrescenti, ma dopo, per come si è dimostrato, che i proiettili si erano fermati al suolo. Ci troviamo di fronte a due fatti in apparenza incompatibili eppure incontestabili entrambi. Bisogna adunque trovare per quali condizioni essi possano coesistere malgrado che presi isolatamente l' uno escluda l' altro e viceversa.

I proiettili di Vulcano sono strappi di lava recente che provengono dal magma elaborato nel focolare, come tutte le lave che costituiscono correnti. Le condizioni che troviamo adunque in queste dobbiamo anche riscontrarle in quelli, non essendovi di diverso che il modo di manifestarsi all' esterno.

Non v' ha dubbio, e pare sia fuori discussione, che le lave vulcaniche siano un magma ad altissima temperatura e compenetrato dall' acqua soprariscaldata o allo stato sferoidale. Devesi a questa la conservazione degl' individui mineralogici non solo ma la mobilità della massa che forma corrente, la immensa quantità di vapore che ne emana e quei centri di tumescenza e piccole esplosioni che si manifestano lungo la corrente medesima.

La lava di Vulcano dovevasi trovare nelle identiche condizioni e gli strappi formanti i proiettili provenienti direttamente dal focolare vulcanico e che venivano lanciati fuori del cratere, dove-

vano anche essere compenetrati dall' acqua in quegli stati, probabilmente conservati per qualche tempo anche dalla contrazione e irrigidimento della superficie esterna, detta con espressione convenzionale, crosta. Ma questa screpolava originando successivamente le fratture che ho chiamato *primitive* le quali dovevano favorire la irradiazione calorifica, determinante l' abbassamento di temperatura. Raggiunto il limite critico ne conseguiva successivamente la trasformazione dell' acqua in vapore, il quale con la sua espansione dava luogo a quell'energico soffio, che, trasformando la massa in pomice, determinava lo squarciamento e la deformazione dei proiettili dopo che già avevano raggiunto la loro stabilità al suolo.

Tra i piccoli proiettili di Vulcano ne trovo alcuni che ho chiamato di *origine secondaria,* ritenendo ch' essi non provengano dalle esplosioni del Vulcano, ma da sorta di repentina espansione con frattura istantanea e a tipo esplosivo, dei grossi proiettili nell' atto di loro rigonfiamento e conseguente squarciatura.

Nel marzo 1891, visitando Vulcano, osservai che alla base del monte vi sono molti incavi indicanti il posto in cui si sarebbero dovuti trovare grossissimi proiettili e invece non vi trovai che frammenti disseminati attorno agl' incavi medesimi e fino a mediocre distanza di essi. Tra i frammenti che costituiscono sciami, si trovano bombicine a schegge divergenti, che mostrano di essersi deformate dopo essere state slanciate attorno all' incavo, in seguito a quella sorta di esplosione subìta dal proiettile primitivo.

Attorno a uno di quegl' incavi, entro cui non c' erano che frammenti, raccolsi una trentina di queste bombicine, tre delle quali sono riprodotte nella fig. 8.

Propongo una probabile interpretazione e ammetto che il grosso proiettile arrivato al suolo, forse direttamente, abbia subito una specie di esplosione, determinata da rapida produzione di vapore, proveniente dall' acqua compenetrante il magma lavico. I frammenti

slanciati attorno siano stati ancora in condizione da poter espandersi e deformare con sollevamento di quelle schegge, che in altra occasione furono osservate nel momento di loro origine. E siccome esse sono fragilissime, ci dicono sicuramente che anche i proiettili secondari si squarciarono e deformarono dopo di essere stati slanciati non solo, ma dopo di avere raggiunto il posto ove li trovai. E qui abbiamo un' altra pruova che i proiettili di Vulcano si deformarono dopo di essersi fermati al suolo e non immediatamente alla loro uscita del cratere.

I proiettili di Vulcano, qualunque struttura, possano presentare non risultano solamente del magma di nuova formazione, ma vi concorre la presenza di brani di vecchie lave e che convenzionalmente si sono chiamati inclusi, quantunque non sempre si trovino affondati nella pasta del proiettile, ma se ne trovino solo incastonati alla superficie esterna.

Gl' inclusi sono o a frammenti intieri, e costantemente si trovano all' interno dei proiettili massicci e raramente qualcuno incastonato in parte all' esterno, sia nei massicci che nei pomicei; o a frammenti scheggiati, e si trovano sempre all' interno e all' esterno, ma esclusivamente nei proiettili pomicei.

Quanto alla natura litologica sono in predominanza pezzi di dolerite appartenente ad una delle formazioni che costituiscono il monte vulcanico; si trovano anche pezzi di trachiti e qualche volta mucchi di cristalli lamellari di feldspato.

Non si è mancato di voler spiegare la presenza degl' inclusi nei proiettili affermando che questi brani di vecchie lave appartenenti alla impalcatura del monte siano caduti nel focolare vulcanico e si siano immersi e diffusi nel magma con una certa uniformità quand' esso era ancora allo stato di *perfetta fluidità*. Ma nello stesso tempo si constatava che gl' inclusi non sono per nulla alterati, che si conservano a spigoli vivi per frattura fresca e

per nulla modificati dall' azione del calore. Dalla conservazione poi degli angoli di cristallizzazione delle augiti e delle olivine si deduce che la temperatura del magma non era molto elevata come lo dimostra anche la presenza di piriti. Solo eccezionalmente alcuni inclusi presentano la superficie alterata e trasformata per qualche centimetro di spessore in uno strato grigio-biancastro, oppure in una patina di vetro bigio-nerastro. Per spiegare poi lo stato di conservazione degl' inclusi si ammette che essendo di roccia doleritica e perciò basica hanno resistito rimanendo incastrati senza fondersi, e quelli di lava acida invece si sono facilmente disfatti nel materiale di recente elaborazione (1). Ma se quest' ultima condizione può invocarsi per la resistenza della dolerite, non si può per gl' inclusi di trachiti o dei mucchi di cristalli di feldspato, i quali essendo tutt' altro che basici si sarebbero disfatti appena arrivati nella pasta lavica in fondo al focolare vulcanico. Eppure troviamo quest' inclusi perfettamente come quelli doleritici.

Credo poi difficile potersi ammettere che la dolerite abbia potuto resistere all' alta temperatura e azione metamorfica del magma nel focolare vulcanico. Se una esperienza da me eseguita in laboratorio potrà ammettersi, entro certi limiti, a termine di confronto pare che contraddica a quella affermazione.

Fusi in un crogiuolino di platino, al forno Leclerc, un pezzetto di proiettile massiccio subvitreo venuto fuori sotto il nostro sguardo nell' esplosione dell' 1, 30 p. m. il 19 febbraio 1889, e fatta la fusione vi lasciai cadere dei piccoli frammenti della roccia doleritica, che costituisce gl' inclusi ordinari. Appena vi s' immersero si fusero, e un frammentino che rimase presso la superficie, e quindi risentì l' influenza della bassa temperatura dell' ambiente in rapporto a quella assunta dalla massa fusa, si vetrificò all' esterno e si rese spongioso all' interno. Simili piccoli noduli, e sensibilmente con lo stesso aspetto, si trovano sparsi nella pasta di tutti i proiettili subvitrei. Non è forse improbabile che rappresenti-

(1) Rel. pp. 162-168 — Platania loc. cit.

no gli avanzi di quelle vecchie lave, che, slogate dall' impalcatura del monte, siano cadute nel focolare, ove vennero fuse o disgregate. E certamente la temperatura raggiunta dal crogiuolino era al di sotto di quella del magma lavico nel focolare vulcanico—Nè per sottrarre gl' inclusi alla energia calorifica e metamorfica può invocarsi l' aiuto dell' atmosfera di vapore che si sarebbe potuto formare per l' acqua proveniente dal frammento bagnato, e che abbia impedito di saldarsi, perchè manca assolutamente qualunque intervallo tra pasta e incluso—Ho un solo campione di questo caso e il frammentino è realmente staccato dalla pasta includente, al certo per tensione di vapore che non permise il contatto.

Ma se poi si afferma di esistere tutte le pruove per rilevare che la temperatura del magma non era troppo elevata e permetteva la presenza anche di piriti, importa che l' incluso non si diffuse nella pasta quando questa era nel focolare, ove certamente doveva trovarsi ad elevatissima temperatura e ove cadendo tutto il materiale vecchio dovea più o meno presto disfarsi per originare nuovo magma. I proiettili massicci e stratificati pare che lo potrebbero testimoniare.

Io ammetto che gl' inclusi rappresentino quei frammenti di vecchie lave slogate dalle esplosioni interne e che incontrarono o furono strappati dai blocchi di magma formanti i proiettili, ove si affondarono o rimasero come impigliati alla superficie, a secondo le condizioni diverse. Difatti, anche ammessa la resistenza delle vecchie lave nel magma del focolare vulcanico, come si sarebbe potuto spiegare la presenza degl' inclusi sull' esterna superficie dei proiettili, se quelli si diffusero con una certa uniformità nella massa del magma medesimo. L' incluso di dolerite all' esterno della bomba riprodotta dalla fig. 3 e quello di liparite della bomba della fig. 9 in *x* confortano la mia interpretazione non solo, ma ci forniscono la ragione della conservazione del pezzo di liparite quarzifero, roccia acida in cui ho determinato il 66 °/₀ di silice. Se fosse caduta e diffusa nel magma del focolare, certamente si sarebbe fusa subito pel suo titolo di silice.

Nell' interno dei proiettili pomicei si riscontra costantemente la esistenza di grandi bolle a forma di geodi e queste con superficie tappezzata di schegge provenienti da un pezzo dei soliti inclusi.

Per spiegare la formazione delle grandi bolle si è affermato che l' incluso immerso nello strappo di magma formante il proiettile, abbia fatto da centro di sviluppo di vapore, *per un fenomeno molto noto ma ancora non bene spiegato,* e abbia quindi determinato la rapida dilatazione della pasta, formando così la bolla (1). Quantunque non si dichiari se questo fatto sia avvenuto all' interno o all' esterno, pare che possa desumersi di essersi formata la bolla venendo il proiettile all' esterno, perchè si è ammesso che " mancando istantaneamente la pressione, il vapore e i gas espandevansi rapidamente e la parte interna dei proiettili si dilatava e assumeva la struttura bollosa " — Ma nello stesso tempo si dice " che la parte interna del proiettile non era a tale temperatura da fondere le inclusioni ed era in tale stato da formare una pomice. " E questo dopo di aver anche detto che " per l' agitarsi del magma (nel focolare) vi si sono diffuse (le inclusioni) con una certa uniformità. "

Io non credo che possano coesistere tutte queste condizioni, cioè inclusi che si diffondono nel magma che si agita nel focolare vulcanico e temperatura di esso incapace a fondere le inclusioni, a ben conservare gli angoli di cristallizzazione di augiti ed olivine e a permettere la presenza di piriti.

La interpretazione proposta poi non spiega perchè gli stessi inclusi non abbiano fatto contemporaneamente da centro di sviluppo di vapore e nei proiettili pomicei e in quelli massicci — Difatti non si saprebbe capire come gli stessi inclusi che si diffondono nello stesso magma agitantesi nello stesso focolare e producente gli stessi proiettili nella stessa esplosione, abbiano poi potuto funzionare in alcuni ed essere inerti in altri.

Tutte queste contraddizioni scompariscono ammettendosi quello

(1) Platania loc. cit.

che io ho proposto, cioè che gl' inclusi siano penetrati o si siano attaccati ai proiettili, quando questi originati per la interna esplosione s'incontravano coi frammenti delle vecchie lave dell'impalcatura e originati dalla esplosione stessa; e che nei proiettili massicci si vedono quelli che si consolidarono all' interno e nei pomicei quelli che direttamente vennero fuori in seguito all' esplosione.

Quanto poi all' analogia per la funzione assegnata agl' inclusi non so fino a qual punto possa ammettersi — I fisici hanno spiegato il fatto e il Roiti scrive : " Affinchè una bolla di vapore si formi in un punto è necessaria la presenza di un gas in seno al liquido ; ed è questa la ragione per la quale le bolle si staccano dalle pareti o dai punti di contatto coi solidi immersi, in grazia dell' atmosfera onde questi sono provvisti. „ (1) Dimodochè la formazione delle grandi bolle non si deve propriamente all' incluso, ma all' acqua, della quale esso dovevasi certamente trovare bagnato essendo l' impalcatura esposta ai grandi ammassi di vapore acqueo sviluppantesi dal focolare vulcanico — Esse infatti rappresentano una pomicizzazione esagerata ossia grandi lacune pomicee. Ora la pomicizzazione di tutta la massa del proiettile ha avuto luogo senza bisogno di questi centri di sviluppo di vapore, ma per semplice tensione di vapori e gas compenetranti il magma. Anzi credo potere richiamare l' attenzione sul rapporto, in cui stanno le grandi bolle con la massa pomicea del proiettile. Ho constatato che i vacui pomicei attorno alle grandi bolle sono depressi o meglio compressi sopra un piano normale alla direzione radiale delle stesse bolle, e lo sono tanto più quanto sono più vicini alle bolle medesime. A mio credere questo fatto si spiega coll' ammettere che in seguito alla pomicizzazione del proiettile, l' acqua di cui era bagnato l' incluso trasformandosi in vapore ad alta tensione per l' alta temperatura generò la grande bolla. Fenomeno del tutto esterno perchè abbiamo constatato che il proiettile si espanse dopo l' emissione non solo ma dopo di avere raggiunto il posto al suolo.

(1) Elementi di fisica, vol. I, § 505.

Nella Relazione della Commissione quel principio discusso è affermato in modo più esplicito e con qualche modalità aggiunta, che credo in disaccordo coi fatti. Si scrive " che nel magma lavico incorporato coll' acqua siano caduti frantumi di rocce vecchie, e che queste abbiano provocato l' istantaneo sviluppo di vapore intorno a sè, determinando dei centri di spugnosità che hanno costituito come il nucleo delle proiezioni leggiere, le quali sono state poi rivestite più o meno di uno strato di magma „ E inoltre " le esplosioni interne specialmente le forti e fortissime, che minano le pareti dell' asse eruttivo staccano frantumi di vecchie lave che cadono nell' ampia superficie del magma e danno luogo alle inclusioni di corpi estranei che determinano istantaneamente la formazione dei centri di ribollimento o centri pomicei, che proiettati, costituiscono le bombe (1). Può riferirsi a questa parte quanto ho discusso superiormente. Però per quanto io ci abbia pensato sopra non mi son potuto spiegare come *i centri di spugnosità* ammessi a formare *nucleo delle proiezioni leggiere siano state rivestite più o meno di uno strato di magma.* Giacchè per subire tale rivestimento si sarebbero dovuti agitare entro il magma al certo non inerte nel focolare e perciò sarebbero stati distrutti. E questo anche ammesso, cosa provata non vera, che quei centri di spugnosità si sarebbero formati all' interno del vulcano.

Si è concepita forse quell'idea per cercare di trovare un legame tra l'origine delle bombe di Vulcano e di quelle di altri centri eruttivi, come l' Etna, il Vesuvio ecc. Ma ci corre gran distanza tra l'origine delle une e delle altre per potervi trovare una parentela, se non una identità di origine, come abbiamo provato.

Per spiegare poi la formazione delle piccole schegge, che tappezzano l'interna superficie delle geodi si ammette che la pasta sebbene sia in stato da poter essere soffiata e trasformata in pomice, pure per la sua consistenza non permetteva che l' incluso se ne distaccasse nell'atto del rigonfiamento. — Perciò tirato simultanea-

(2) Relaz. pp. 163-210.

mente da tutte le parti, spesso doveva rompersi in varie schegge (1).

A me pare che questa interpretazione si poggi sopra due termini che si escludono a vicenda.—Se la pasta in cui era immerso l'incluso si trovava in stato da essere soffiata, e certo l' aderenza non poteva esser tale da vincere la coesione delle parti costituenti un pezzo di dolerite.—Se poi la consistenza del magma era tale che aderito all' incluso non poteva staccarsene e allora di certo non era più suscettibile a potersi trasformare in pomice, perchè troppo rigido.

La interpretazione di tali fatti non deve scaturire nè da troppe analogie, nè da troppe riflessioni subbiettive di possibilità o verisimilitudini.—Deve invece avere la sua fonte nella ostinata osservazione, anche dei più indifferenti caratteri, che accompagnano i fatti medesimi.

Ho potuto constatare che le schegge, le quali tappezzano l'interno delle grandi bolle, non sempre sono attaccate a fasci pomicei, ma ve ne sono a superficie libera e sollevate sopra altre per introduzione di pomice. Altre sono attaccate alla superficie pomicea come premute piuttostochè tirate. Se ne trovano altre che provennero da una direzione diversa da quella, in cui si sono sviluppati i fasci pomicei in seguito al rigonfiamento della massa pastosa. Anche alla superficie esterna dei proiettili pomicei si trovano le stesse scheggie senza bisogno di esservi bolle come nell' interno. Nessun fascio stirato di pomice fa capo a qualche scheggia; invece queste sono impiantate quasi trasversalmente alla lunghezza di quei fasci medesimi e tra esse penetra la pomice, facendo da cuneo e allontanando le parti originate da frattura preesistente alla formazione della pomice tra esse penetrata. — Vi sono dei mucchi di schegge addossate le une alle altre senza che alcuna parte pomicea abbia la menoma influenza col fratturamento di quel pezzo di vecchia lava. Nella bomba delle fig. 3 e 4, alla parte superiore e

(1) Platania loc. cit.

in dipendenza dal grosso pezzo di dolerite impiantato in essa, si riscontra un mucchio di schegge di mediocre grandezza (quelle indicate coi cartellini circolari orlati a nero), da una parte a ventaglio per essere penetrata fra esse della pomice nell'atto dell'espansione, mentre dall'altra sono unite e rivestite da una patina di pasta subvitrea.—Finalmente, verso l'apice inferiore, alla parte posteriore, ove la bomba è di pasta subvitrea come i proiettili massicci, si trova un incluso (in x fig. 3) della solita dolerite, penetrato nella massa compatta, ma fratturato in diversi pezzetti, ravvicinati fra loro e come rannicchiati entro quel cavo.—Questa è una splendida pruova che il fratturamento di un incluso in schegge non dipende affatto dalla supposta trazione della pomice, ma da altre condizioni, giacchè in quest'ultimo caso non c'è assolutamente la menoma trazione da alcuna parte.

Dalle osservazioni esposte deduco e perciò propongo la seguente interpretazione.

Io credo che i frantumi di vecchie lave slogate per le continue esplosioni, incontrando gli strappi di magma, da queste ultime originati, vi si affondavano del tutto o parte, e venendo fuori si fratturavano per sbalzo di temperatura. Nell' atto poi in cui la massa si pomicizzava dovea prodursi attorno l' incluso un ambiente rarefatto, e l' acqua di cui quello trovavasi compenetrato per le continue emanazioni, vaporizzandosi ad alta tensione originava come s' è detto, le grandi bolle e quindi lo allontanamento tra loro delle schegge precedentemente prodotte. Per i frantumi che si trovano impiantati all' esterno del proiettile, lo sbalzo di temperatura doveva essere maggiore e il fratturamento immancabile, quando anche quelli si trovassero impiantati e rimanessero nella parte massiccia. Anzi, il fatto di trovare gli stessi inclusi, costantemente intieri nei proiettili del tutto massicci e fratturati nelle parti massiccie dei proiettili pomicei, suffraga sempre più la mia interpretazione sull' origine dei primi e dei secondi. Cioè che i proiettili massicci si consolidarono, rimanendo prolungatamente nel camino vulcanico, ma allontanati dal focolare; mentre i pomicei del tutto o in parte,

sono quei proiettili che vennero slanciati fuori direttamente o poco dopo essere stati strappati dal magma elaboratosi nel focolare medesimo. Lo stesso fatto conferma che l' origine delle schegge degl' inclusi devesi allo sbalzo di temperatura. Perciò nei proiettili massicci rimasti all' interno l' abbassamento di temperatura avvenne con una certa gradazione; in quelli invece che furono cacciati fuori subito o poco dopo , originati dalle interne esplosioni, ebbe luogo relativamente un brusco raffreddamento. Per conseguenza ne venne la frattura in schegge, le quali si allontanarono ove la massa si espanse, rimasero rannicchiate e tra loro ravvicinate ove essa rimase compatta.

Per quanto sia stata finoggi studiata quest' ultima eruzione di Vulcano e i suoi proiettili principalmente, non si potranno dire esaurite le ricerche di cui può fornire argomenti vasti quel centro eruttivo delle Eolie. Mi auguro che altri, di me più competenti e forniti di mezzi superiori alla mia modesta posizione, possa continuare queste importanti ricerche vulcanologiche riattivate da parecchi anni. Non credo intanto del tutto inutili le mie osservazioni affidate a questa Nota, e se le deduzioni che mi son parse conseguenze necessarie dei fatti potranno non trovarsi confermate, mi conforterà sempre la certezza di avere per il primo messo in rilievo dei fatti non osservati finora da altri.

Memoria XIII

Sulla cura del diabete pancreatico sperimentale

Comunicazione del Prof. A. CAPPARELLI.

Nell'ottobre 1891, comunicai, in occasione del quarto congresso di medicina interna tenutosi a Roma, una nota concernente la quistione, se il pancreas sia veramente dotato di una doppia funzione e debba perciò considerarsi anche come una glandula sanguigna. Riferii i risultati delle mie esperienze, che risolvevano la quistione; inquantochè riuscii a dimostrare, che le iniezioni di poltiglie di pancreas, iniettate nella cavità peritoneale di animali resi diabetici con l'esportazione del pancreas, guarivano temporaneamente della glucosuria, la quale cessava continuando quotidianamente le iniezioni endo-addominali di poltiglia di pancreas, con le norme da me cennate nel lavoro completo intorno a questo argomento.

Della poltiglia iniettata, qualche frammento aderiva e si organizzava, ma perdeva dopo alcuni giorni i caratteri istologici del tessuto pancreatico, come ebbi a dimostrare con ripetute preparazioni istologiche; così cessava dal proteggere l'animale contro la glucosuria.

Constato che le mie esperienze ed i risultati da me ottenuti, sono in gran parte confermati, con esperienze meno radicali delle mie, dai Signori, Hêdon-Gley-Lancereax e Thirolois.

Nel mio lavoro citato, ho accennato come il materiale che si oppone alla formazione dello zucchero nell'organismo, proveniente dal pancreas, è tale, che facilmente si altera per l'addizione di liquidi eterogenei, viene distrutto in seno al tessuto pancreatico stesso tolto dall'animale, dopo un tempo relativamente breve.

Era quindi di sommo interesse potere avere a piacimento e

conservare per un tempo lungo il materiale indicato, per poterne disporre a secondo del bisogno. Ma il metodo che esporrò, frutto dei tanti tentativi per raggiungere l' obbietto prefissomi, permette di conservare inalterato ed inalterabile il fermento proteolitico e saccarificante, non che il potere emulsionante, ma non riesce a conservare nella sua interezza il principio che si oppone alla formazione dello zucchero, quantunque nella preparazione, nulla viene introdotto che possa alterare la composizione del pancreas.

Tutto il procedimento dimostra, che si è di fronte ad una sostanza che non può conservarsi integra, se non nel tessuto pancreatico vivente; dirò così per esprimermi, come se si trattasse di una proprietà esclusiva degli elementi anatomici pancreatici; da fare perfino sospettare, secondo il mio modo di vedere intorno alla quistione, che il tessuto pancreatico goda della virtù di attirare e fermare il fermento saccarificante ed impedire in tal modo la glucosuria, ostacolando l' azione della pitialina sul glicogeno dei tessuti.

Il metodo per conservare il pancreas è semplicissimo.

Dopo qualche ora dal pasto, uccido gli animali; estraggo il pancreas che pesto in un mortaio, assieme a tanta polvere di talco veneto da ottenere una miscela omogenea e quasi secca. Questa viene condotta sotto una campana contenente dell' acido solforico concentrato, ed in poco tempo ottengo una polvere asciutta inalterabile.

Per preparare con la medesima il succo o l'estratto di pancreas, si agita in un mortaio, con una certa quantità della soluzione fisiologica, si filtra e si ottiene un liquido leggermente colorato in rossiccio, trasparente, non molto mobile, dotato di tutte le virtù fisiologiche del succo pancreatico fresco. Questo liquido iniettato nella cavità addominale degli animali resi diabetici con l' estirpazione del pancreas, aumenta la glucosuria, principalmente se l'animale è operato di recente e non è esaurito, senza produrre nessun notevole disturbo, anzi la sua introduzione nell' organismo, è seguìta da un notevole miglioramento.

Ho potuto sperimentalmente constatare, che gli animali esauriti dalla lunga glucosuria e in fin di vita, incapaci di muoversi, dove

lo zucchero era quasi scomparso nelle urine, come suole succedere prima della morte, che rifiutavano gli alimenti, riacquistavano la vivacità, l' appetito, dopo le iniezioni di succo pancreatico, anche quando lo zucchero tornava a ricomparire abbondante nella urina.

Così resta autorizzato il sospetto, che il pancreas, come altri organi, goda della funzione di distrudere alcune sostanze che si producono durante la vita; che riescono tossiche all'organismo stesso. Cosicchè i fenomeni diabetici, non sono solamente in rapporto con la diminuzione dello zucchero in modo abnorme e con i disturbi di nutrizione, per l' alterata funzione nel tratto duodenale, ma è anche probabile, che nella produzione dei fenomeni morbosi del diabete, entri in giuoco la ritenzione di speciali veleni organici, negli organismi affetti da diabete sperimentale; veleni che sono distrutti dal succo pancreatico, anche da quello da me preparato nel modo indicato.

Così senza diminuire lo zucchero, anzi aumentandolo nelle urine grandemente, come segue o alla diretta iniezione nelle vene del succo pancreatico o meno bene nella cavità addominale, ma principalmente con l' iniezione diretta nelle vene, ho potuto conservare in vita gli animali resi diabetici e spesso salvarli da prossima morte.

Laboratorio di Fisiologia Sperimentale — Catania 11 Settembre 1892.

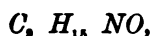
Sulla pseudopelletierina

Nota di GIACOMO CIAMICIAN e PAOLO SILBER

La pseudopelletierina è uno degli alcaloidi della radice del melogranato, che furono molti anni or sono scoperti e descritti da Tanret. La costituzione chimica di questi corpi era del tutto sconosciuta e perciò già da qualche tempo avevamo deliberato d' intraprenderne lo studio. La casa E. Merck di Darmstadt volle anche in questa occasione renderci più agevole la ricerca, mettendo gentilmente a nostra disposizione una cospicua quantità di pseudopelletierina greggia; noi siamo lieti di porgere pubblicamente alla detta casa i nostri ringraziamenti più sentiti.

L' alcaloide non è difficile ad aversi puro, quando, come noi, si dispone d' un estratto greggio della radice convenientemente preparato. Invece di seguire le prescrizioni date in proposito dal citato Tanret, (1) noi abbiamo separato i cristalli dall' acqua madre nerastra, in cui erano sospesi , filtrando l' estratto alla pompa e li abbiamo cristallizzati dall' etere petrolico bollente, dopo averli accuratamente disseccati. Da questo solvente si ottengono in tavole prismatiche, prive di colore, che fondono a 48°. Il prodotto descritto da Tanret fondeva a 46°.

La formola trovata da questo autore è esatta. La composizione centesimale della pseudopelletierina corrisponde alla formola:

$$C_9\, H_{15}\, NO,$$

come lo provano anche le nostre analisi e la determinazione del peso molecolare eseguita col metodo di Raoult.

(1) Compt. rend. 88, pag. 716; 90, pag. 695.

Le prime ci hanno dato i resultati seguenti :

I. 0, 1834 gr. di sostanza diedero 0, 4718 gr. di CO_2 e 0, 1628 gr. di H_2O.
II. 0, 1974 gr. idem fornirono 0, 5084 gr. di CO_2 e 0, 1764 gr. di H_2O.
III. 0, 2197 gr. di materia svolsero 17, 1 c. c. d'azoto, misurati a 9° e 736 mm.

In 100 parti :

	trovato				calcolato per la formula $C_9H_{15}NO$
	Ciamician e Silber			Tanret	
	I	II	III		
C	70,16	70,24	—	70,39	70,58
H	9,86	9,93	—	9,64	9,80
N	—	—	9,41	9,19	9,15

Il peso molecolare, dedotto dal punto di congelamento della soluzione acquosa dell'alcaloide nell'apparecchio di Beckmann, è il seguente :

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
1,1340	0°,145	148	153
2,3522	0°,285	156	

Le proprietà di questa bellissima ed interessante sostanza corrispondono alla descrizione che ne ha dato l' egregio chimico che l'ha scoperta.

È solubile nell' acqua, nell' alcool e nell'etere, l'etere petrolico la scioglie segnatamente a caldo; per raffreddamento si separa dal liquido in grossi cristalli. Questi hanno il punto di fusione già indicato e sono un poco volatili a temperatura ordinaria, sebbene, secondo le osservazioni di Tanret, il punto d' ebollizione della base fusa si elevi fino a 246°. I suoi vapori hanno reazione alcalina ed un debole odore speciale.

La sua soluzione potassica , in una liscivia di potassa al 25 per cento , si intorbida col riscaldamento , raffreddandosi ritorna limpida.

Tanret ha descritto soltanto il cloridrato, il solfato ed il cloroplatinato di pseudopelletierina , senza accennare agli altri sali.

Noi abbiamo studiato il comportamento della base coi principali reattivi, ai quali facilmente si combina dando i seguenti composti salini.

Il cloroaurato è un precipitato giallo cristallino, che sciolto nell' acqua bollente, in cui è molto solubile, si separa in granuli colorati debolmente in giallo.

Il picrato si separa del pari, anche da soluzioni diluite della base (al 2 per cento), in forma cristallina e sciolto nell'acqua bollente, cristallizza per raffreddamento in aghi gialli, lunghi e splendenti.

L' acido fosfomolibdico dà con una soluzione acquosa dell' alcaloide, un precipitato giallo pallido.

L' acido tannico dà un precipitato biancastro, solubile nell' acido cloridrico.

La soluzione cloridrica della base ha poi il seguente comportamento:

Col *joduro potassico jodurato* dà un composto bruno oleoso, che dopo qualche tempo si trasforma in una materia cristallizzata in aghi giallo bruni.

Col *sublimato* si separano dopo qualche tempo pagliette senza colore.

Col *joduro mercuriopotassico* si ottiene un precipitato amorfo giallastro, che dopo poco tempo diviene cristallino. Sciolto nell' acqua bollente, in cui non è molto solubile, si separa in pagliette debolmente colorate in giallo.

Col *joduro cadmicopotassico* si forma subito un precipitato cristallino, che si scioglie facilmente a caldo nell' acqua, da cui si separa in cristalli bianchi disposti a guisa di penna.

Col *jodurobismutopotassico* si ottiene un composto cristallino rosso bruno, che sciolto nell'acqua bollente, in cui è poco solubile, si separa in forma di granuli d'un colore rosso scarlatto.

Trattando una soluzione cloridrica dell'alcaloide con nitrito potassico non si nota nessun mutamento ed estraendo con etere si ha un insignificante residuo, che, per di più, non dà la reazione delle

nitrosammine del Liebermann. Rendendo il liquido alcalino ed estraendo nuovamente si riottiene inalterata a la pseudopelletierina. Essa sembra essere dunque un'alcaloide terziario.

Ciò è pure confermato dal suo comportamento col *joduro di metile.* L'operazione deve essere eseguita con cautela, perchè la reazione è molto violenta. Impiegando piccole quantità di base (1 gr.) si può trattarla direttamente col joduro di metile, altrimenti è conveniente diluire il reattivo con alcool metilico. Sciogliendo 1 gr. di base nella tripla quantità di joduro metilico si ottiene un liquido che non tarda ad intorbidarsi; dopo poco tempo la massa, riscaldandosi spontaneamente, entra in violenta ebollizione e si solidifica. Il prodotto così ottenuto cristallizza dall' alcool acquoso in piccoli cubi privi di colore, che possono riscaldarsi fin' oltre ai 280° senza che accennino a fondere.

La loro composizione corrisponde alla formula:

$$C_9 H_{15} NO\, CH_3\, I,$$

che è quella del *jodometilato di pseudopelletierina.*

I. 0, 2641 gr. di sostanza dettero 0, 3938 gr. di CO_2 e 0, 1506 gr. di H_2O.
II. 0, 2818 gr. di materia diedero 0, 2249 gr. di *AgI*.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formula $C_{10} H_{18} NOI$
	I	II	
C	40, 66	—	40, 68
H	6, 33	—	6, 10
I	—	43, 13	43, 05

Il nuovo composto è facilmente solubile nell'acqua ed a freddo anche nella liscivia di potassa non molto concentrata. Scaldandolo con quell'ultima, il liquido ingiallisce, s'intorbida e si separano ben tosto gocciette d'un liquido oleoso, che ha l'odore dell'acetofenone. Se si eseguisce l'operazione in un apparecchio con refrigerante, congiunto ad un collettore contenente acido cloridrico diluito, quest'ultimo assorbe un gaz d'odore ammoniacale, che si svolge nella

distillazione assieme ai vapori dell' olio d' odore aromatico. Interrompendo il riscaldamento appena quest'ultimo incomincia a separarsi dal liquido alcalino ed estraendo poi con etere, si ottiene un residuo oleoso, che in parte è volatile col vapore acqueo; la porzione maggiore rimane invece nel pallone allo stato di materia resinosa. Estraendo il distillato con etere si ottiene l'olio volatile, che ha l'odore dell'acetofenone. Esso dà in soluzione acetica colla fenilidrazina un precipitato oleoso, che poi si solidifica e fonde, dopo essere stato cristalizzato dall'alcool, a 76-77°.

La soluzione cloridrica dà per svaporamento un residuo cristallino deliquescente, che venne distillato nuovamente con liscivia di potassa, raccogliendo i vapori nell' acido cloridrico; in questo modo si ottiene un cloridrato più puro, massime poi se si ripete ancora una volta l'operazione. Trattando la sua soluzione acquosa col cloruro platinico si forma un precipitato cristallino. Questo sciolto nell'acqua, si separa col riposo in aghi gialli o in cristalli prismatici bene sviluppati, che hanno la composizione del

cloroplatinato di dimetilammina $[(CH_3)_2 NH \cdot HCl]_2 Pt Cl_4$,

come lo provano le seguenti analisi:

I. 0, 3375 gr. di materia, seccata nel vuoto sull' acido solforico, dettero 0, 1246 gr. di CO_2 e 0, 1016 gr. di H_2O.

II. 0, 2148 gr. di materia, come sopra, dettero 0, 0832 gr. di *Pt*.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formula $(C_2 H_7 N HCl)_2 Pt Cl_4$
	I	II	
C	10,07	—	9,64
H	3,34	—	3,20
Pt	—	38,73	38,91

Per stabilire con sicurezza l' identità della base ottenuta dal jodometilato di pseudopelletierina con la dimetilammina, erano necessarie ulteriori ricerche, che grazie alla squisita cortesia ed alla non comune perizia negli studi cristallografici del Prof. G. B. Negri di Genova, ci vennero del tutto risparmiate.

Il cloroplatinato di dimetilammina, che è stato studiato cristallograficamente da Lüdecke e da Topsoë e poi da Hjortdahl, è dimorfo e si presenta in forme diverse appartenenti entrambe al sistema trimetrico. Il Prof. G. B. Negri, esaminando i cristalli del cloroplatinato da noi ottenuto ha potuto provarne nel modo il più evidente l'identità con quello di dimetilammina, comparando le sue misure con quelle dei citati autori. Ci piace riportare qui per intero quanto il Prof. Negri ci ha comunicato.

Da soluzioni alquanto concentrate del cloroplatinato di dimetilammina si ottengono cristalli identici a quelli osservati da O. Lüdecke (1) e da H. Topsoë. (2).

Sistema cristallino: trimetrico

$$a : b : c = 0,9959 : 1 : 0,9776$$

Forme osservate: (100), (110), (120), (011), (122), (111).

I resultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

ANGOLI	MISURATI		n	CALCOLATI
	limiti	medie		
$120 : \bar{1}20$	53°.02′ — 53°.32′ ½	53.° 19′	4	*
$011 : 0\bar{1}1$	88.29 — 89.02	88.42	11	*
120 : 011	51.08 — 51.30	51.19	7	51°.20′
011 : 122	19.06 — 19.29	19.16	6	19.20
$122 : 1\bar{2}2$		82.36	1	82.32
120 : 110		18.28	1	18.27 ½
100 : 110		44.51	1	44.53
100 : 011		89.55	1	90.00
100 : 122		70.55	1	70.40
120 : 122		42.20	1	42.26

(1) Zeitschrift für Kryst. und Mineralogie, vol. IV, pag. 325.
(2) Zeitschrift für Kryst. und Mineralogie, vol. VIII, pag. 249.

I cristalli sono di dimensioni esigue, gialloranciati, trasparenti, con faccie lucentissime. Le forme (120), (011) sono costantemente presenti e dominanti, mentre le rimanenti sono poco frequenti e con facce subordinate. La (111) è stata determinata dalla zona [100 : 011] e da misure approssimate con (011).—I cristalli in generale si presentano prismatici ed allungati secondo z, rare volte secondo x.

Sfaldatura perfetta secondo (120).

L' identità di questo cloroplatinato con quello della dimetilammina, studiato da Luedecke e Topsoë, apparisce evidente dallo specchietto seguente, in cui sono messi in confronto i valori degli angoli misurati:

ANGOLI	MISURATI		
	Lüdecke	Topsoë	Negri
120 : $\bar{1}$20	53.° 27'	53.° 20'	53.° 19'
011 : 0$\bar{1}$1	88.40	88.44	88.42
120 : 011	51.23	51.22	51.19
011 : 122	19.21$^1/_2$	19.21$^1/_2$	19.16
120 : 110	18.29	—	18.28
110 : 1$\bar{1}$0	—	89.34	89.42
122 : 1$\bar{2}$2	82.30	—	82.36

Luedecke e Topsoë constatarono pure la sfaldatura perfetta secondo (120).

Da soluzioni diluite si ottengono cristalli diversi dai precedenti, sicchè il cloroplatinato di dimetilammina presenta un caso notevole di dimorfismo, come risulta dai dati seguenti:

Sistema cristallino: trimetrico

$$a : b : c = 0,6244 : 1 : 0,8899$$

Forme osservate: (110), (010), (011), (101).

I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

ANGOLI	MISURATI		n	CALCOLATI
	limiti	medie		
011 : $0\bar{1}1$	83.°12′ — 83.°31′	83.° 20′	6	*
110 : 011	69.09 — 69.31	69.23	9	*
011 : 010	48.03 — 48.37	48.20	9	48.°20′
110 : $1\bar{1}0$	63.51 — 64.09	64.00	4	63.58
110 : 010	57.50 — 58.07	58.00	6	58.01
110 : 101	46.02 — 46.06	46.03	4	46.02
101 : 011	64.12 — 64.31	64.22	3	64.35
011 : $\underline{0\bar{1}\bar{1}}$		13.22	1	13.20
110 : $\underline{1\bar{1}0}$		41.13	1	41.14

Cristalli giallo-ranciati, trasparenti, prismatici, allungati sempre secondo x. Le facce costantemente presenti sono quelle di (110), (010), (011), mentre quelle (101) spesso mancano o si riscontrano in numero incompleto; tutte le facce riflettono bene.

Sfaldatura assai perfetta secondo le faccie di (011).

Ho riscontrato un solo cristallo geminato secondo una faccia di (011).

Questi cristalli sono identici con quelli descritti da Th. Hjortdahl (1) come risulta dal confronto degli angoli misurati:

ANGOLI	MISURATI	
	Hjortdahl	Negri
110 : $1\bar{1}0$	63°.58′	64°.00′
110 : 010	58.08	58.00
011 : $0\bar{1}1$	83.19	83.20
011 : 010	48.20	48.20
110 : 011	69.26	69.23

(1) Zeitschrift für Kryst. und Mineralogie vol. VI, pag. 463.

Anche Hjortdahl ha riscontrato nei suoi cristalli la sfaldatura assai perfetta secondo (011).

Questo autore non ha invece osservato nè la forma (101), nè la geminazione suaccennata.

In questa guisa è provato nel modo il più sicuro che la base che si ottiene per scomposizione del jodometilato di pseudopelletierina per azione di un' alcali, è la dimetilammina. Restava ancora a determinare la natura del composto oleoso, di odore simile all' acetofenone. La scissione con potassa caustica dà, come si è detto, risultati insufficienti, perchè il prodotto principale della reazione non è già l' olio cercato, ma bensì una materia resinosa. Per ottenere il primo abbondantemente ed avere una scomposizione netta , senza formazione di altre sostanze , basta impiegare la barite in luogo della potassa. Distillando, con l' ajuto d' una corrente di vapore acqueo, una soluzione di 3 gr. di jodometilato di pseudopelletierina in 300 c. c. d' acqua, a cui vennero aggiunti 30 gr. di barite, passa un liquido di reazione alcalina, nel quale sono sospese delle goccie oleose, debolmente colorate in giallo. Il liquido, che rimane nel pallone di distillazione , è pure colorato in giallo , ma non contiene materie resinose. Il distillato venne acidificato con acido cloridrico ed estratto con etere. La soluzione acida contiene tutta la dimetilammina formatasi nella scomposizione. L' estratto etereo, seccato sul cloruro di calcio , lascia indietro per svaporamento a b. m. un olio, che passa, per la maggior parte, a 197°-198°.

La sua composizione corrisponde alla formola :

$$C_8\ H_{10}\ O,$$

0, 1262 gr. di sostanza dettero 0, 3627 gr. di CO_2 e 0, 0936 gr. di H_2O.

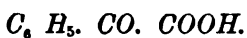
In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formula $C_8\ H_{10}\ O$
C	78, 38	78, 69
H	8, 24	8, 20

È un liquido privo di colore, d' un odore simile a quello del-

l' acetofenone. Bolle, come s' è detto, a 197°-198°, senza notevole scomposizione, alla pressione ordinaria. Si scioglie nei solventi ordinari, ma non nell' acqua.

È possibile che questo composto sia un *diidroacetofenone*, perchè per ossidazione con permanganato potassico, dà, assieme ad un' acido che non abbiamo potuto ancora avere allo stato di sufficiente purezza, *l' acido fenilgliossilico*:

$$C_6\,H_5.\,CO.\,COOH.$$

L' ossidazione venne eseguita trattando a freddo 2 gr. dell'olio, sospeso in 200 c. c. d' acqua resa alcalina con potassa, con una soluzione di camaleonte al 2 p. cento fino che il liquido rimaneva permanentemente colorato in rosso e che l' odore d' acetofenone era scomparso. Dopo alcune ore di riposo, il liquido scolorato con un po' d' anidride solforosa, venne filtrato, concentrato ed acidificato. Estraendo con etere si ottenne un residuo cristallino, solubile nell' acqua bollente, da cui per raffreddamento si separano aghetti bianchi, che malgrado le ripetute cristallizzazioni da questo solvente, fondevano entro un largo intervallo di temperatura, cioè fra 85-110°.

Questo prodotto ha l' odore e molte delle proprietà dell' acido benzoico, al quale potrebbe essere mescolata qualche altra sostanza, da cui non abbiamo potuto separarlo. Anche la sua composizione si avvicina a quella dell' acido benzoico.

0, 1480 gr. di sostanza dettero 0, 3765 gr. di CO_2 e 0, 0707 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formula $C_7\,H_6\,O_2$
C	69,38	68,85
H	5,27	4,91

Sulla vera natura di questa sostanza non possiamo per ora fare nessuna asserzione sicura.

Le acque madri, che rimangono indietro nella cristallizzazione della materia ora accennata, contengono notevoli quantità *d' acido fenilgliossilico*, che si può ottenere facilmente allo stato d' idrazone,

trattandole con una soluzione cloridrica di fenilidrazina. Si forma tosto un' intorbidamento, a cui fa seguito la separazione d' un voluminoso precipitato di aghetti gialli; questi, cristallizzati dall' acido acetico glaciale, dettero all' analisi numeri, che coincidono perfettamente con quelli richiesti dalla formola dell' *idrazone dell' acido fenilgliossilico.*

$$C_6\ H_5\ C\ (N_2\ HC_6\ H_5)\ COOH.$$

0, 1222 gr. di sostanza dettero 0, 3136 gr. di CO_2 e 0, 0578 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formula $C_{14}\ H_{12}\ N_2\ O_2$
C	69,99	70,00
H	5,25	5,00

Le sue proprietà corrispondono perfettamente a quelle indicate dagli autori, che s' occuparono di questo corpo; soltanto nel punto di fusione v' è una abbastanza rilevante differenza. Noi abbiamo trovato pel nostro prodotto il punto di fusione 159°, mentre altri (1) trovarono 153°. Per togliere ogni dubbio sull' identità del composto in questione coll' acido fenilgliossilico, abbiamo ossidato l' acetofenone con permanganato potassico in soluzione alcalina (2) ed abbiamo ottenuto, dopo avere separato l' acido benzoico, un liquido che colla soluzione cloridrica di fenilidrazina dava esattamente lo stesso composto, che fondeva dal pari a 159°.

Con ciò si può ritenere provato, che l' olio proveniente dal jodometilato di pseudopelletierina dà per ossidazione l' acido fenilgliossilico.

Questo fatto non basta naturalmente a determinare la sua costituzione e su tale argomento ci riserbiamo di fare ulteriori esperienze.

---

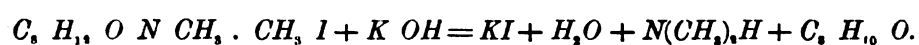
(1) Vedi Elbers, Liebigs Annalen der Chemie vol. 227, pag. 341.
(2) Vedi A. Claus. Zur Kenntniss der fettaromatischen Ketone ecc.
Journal für praktische Chemie. Neue folge, Bd. 45, pag, 377.

Qualunque possa essere la natura dell' olio della formola

$$C_8\ H_{10}\ O\ ,$$

esso sarà certo di grande interesse per stabilire la struttura chimica della pseudopelletierina , su cui per ora non vogliamo fare nessuna ipotesi.

La scomposizione del jodometilato di pseudopelletierina colla potassa (o barite) potrà esprimersi con la seguente uguaglianza :

$$C_8\ H_{12}\ O\ N\ CH_3\ .\ CH_3\ I + K\ OH = KI + H_2O + N(CH_3)_2H + C_8\ H_{10}\ O.$$

Sulla struttura fumaroide e maleinoide di alcuni derivati della Santonina.

G. GRASSI-CRISTALDI

La grande analogia esistente tra le Iposantonine ed i Santononi, e quella ancor più evidente tra i rispettivi ossiacidi corrispondenti, mi ha fatto supporre fin da principio che i Santononi siano il risultato dell' unione di due identici residui iposantoninici, legati insieme per mezzo dell' atomo di carbonio che nella Santonina è in forma cetonica.

La trasformazione degli acidi santononico ed iso-santononico, per eliminazione degli elementi dell' acqua, nell' Iso-santonone, dice chiaramente che questo lattone è la forma di combinazione *stabile*, come è la stabile quella dell' Iso-iposantonina, analogamente generata dagli acidi iposantoninico ed iso-iposantoninico.

Inoltre, il fatto notevole che per azione dell' acido cloridrico e dell' alcool metilico tanto sul Santonone, quanto sull'Iso-santonone, si genera lo stesso etere metilico e, per conseguenza, lo stesso acido corrispondente, reazione che trova il perfetto riscontro nella genesi dell' acido biidro-santinico dall' Iposantonina o dall' Iso-iposantonina, dice pure chiaramente che la causa della trasformazione del Santonone nell' Iso-santonone e dell' Iposantonina nell' Iso-iposantonina debba risiedere in quel gruppo di atomi di carbonio costituenti la concatenazione lattonica; e che, eliminato l' ossidrile alcoolico, cessi questa causa di trasformazione dell' uno nell' altro isomero.

Ora, dallo studio delle proprietà degli acidi iposantoninico e santononico , risulta che essi sono stabili al punto che il primo perde gli elementi dell' acqua a 100° e l' altro alla temperatura di

fusione (215°); mentre invece gli acidi iso-iposantoninico ed is-osantononico si trasformano nel corrispondente lattone a temperatura ordinaria ed in poche ore. La interpretazione più facile che si presenti per spiegare questo loro comportamento si è quella di ammettere che nei primi ossiacidi la distanza tra l' ossidrile alcoolico ed il carbossile sia maggiore di quella esistente nei secondi, pur mantenendosi la posizione relativa atta alla eliminazione dell'acqua.

In altri termini, limitandoci alla considerazione di quel gruppo di atomi di carbonio impegnati nella concatenazione lattonica, nella forma stabile si può ammettere che abbiano la disposizione I, e in quella labile la II:

```
            I                        II

           CH3                  CH3
            |                    |
   COOH  -  CH                  CH  -  COOH
            |                    |
         -  CH               -  CH
            |                    |
         -  CH  -  OH        -  CH  -  OH
```

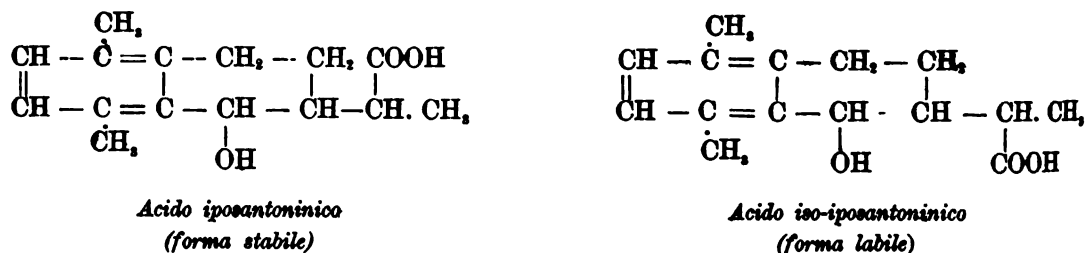
Dove nella I. il carbossile può trovarsi nello stesso piano dell' ossidrile alcoolico e dalla parte opposta, oppure su un piano che faccia un dato angolo con quello su cui sta l' ossidrile; nella II. invece si troverebbe sullo stesso piano e dalla stessa parte in cui trovasi il detto ossidrile.

Allora, considerando dapprima i composti più semplici, gli acidi iposantoninico ed iso-iposantoninico, senza ricorrere alla rappresentazione ciclica, e prescindendo anche dalla loro configurazione nello spazio, potrebbero scriversi così:

```
      CH3
CH -- C = C -- CH2 -- CH2 COOH
||        |           |   |
CH -  C = C -  CH  -  CH--CH. CH3
      CH3      |
               OH
```

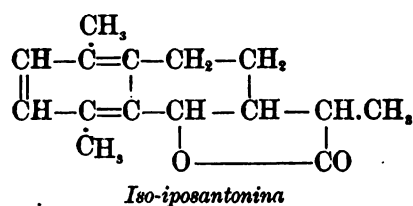
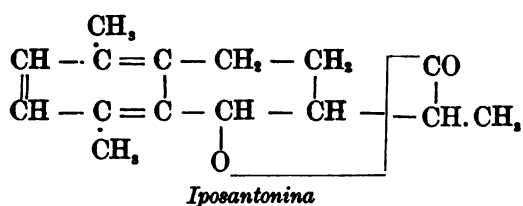
Acido iposantoninico
(forma stabile)

```
      CH3
CH -  C = C -  CH2 -  CH2
||        |           |
CH -  C = C -  CH  -  CH  -  CH. CH3
      CH3      |             |
               OH            COOH
```

Acido iso-iposantoninico
(forma labile)

e i lattoni corrispondenti quindi sarebbero:

```
      CH3
CH — C = C — CH2 — CH2  ┌─CO
||    |   |     |        |  |
CH — C = C — CH  — CH  ─┤─CH.CH3
      CH3    |             |
             O_____________|
```

Iposantonina

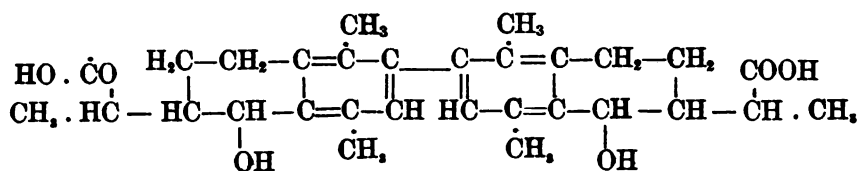
```
     CH3
CH—C=C—CH2—CH2
||   |  |    |
CH—C=C—CH — CH—CH.CH3
   CH3  |         |
        O─────────CO
```

Iso-iposantonina

Talchè la trasformazione dell' acido iposantoninico in Iso-iposantonina si spiegherebbe facilmente ammettendo che il carbossile dapprima faccia una rotazione, attorno al carbonio cui sta legato, su un piano perpendicolare al piano del foglio della carta e poscia avvenga la chiusura lattonica della catena.

Il fatto che dall' Iso-iposantonina o dall' acido iso-iposantoninico non si è potuti finora pervenire all' Iposantonina, resterebbe così evidente da per sè, in quanto che prima che il carbossile faccia la detta rotazione in senso inverso, già si trova nella posizione più favorevole per eliminare gli elementi dell' acqua con lo ossidrile alcoolico.

E servendomi della nomenclatura proposta da Bayer (1) chiamerei *fumaroide* la forma di combinazione adottata per l' acido ipo-santoninico, e *maleinoide* quella adottata per l' acido iso-iposantoninico.

Estendendo quindi queste considerazioni agli acidi santononici ed ai lattoni corrispondenti, essi potrebbero essere rappresentati così:

```
                            CH3         CH3
HO . CO    H2C—CH2—C=C—C____C—C = C—CH2—CH2   COOH
     |      |          |    |  ||   ||   |          |     |
CH3 . HC — HC—CH—C=C—CH  HC—C=C—CH — CH — CH . CH3
               |     CH3       CH3    |
               OH                     OH
```

Formola fumaroide dell' acido santononico

```
                         CH3          CH3
       ┌──CO H2C—CH2—C=C—C______C—C=C—CH2—CH2  CO──┐
       │   |           |    ||   ||   |          |      |     │
CH3 .  │ HC— HC—CH — C=C—CH  HC—C=C—CH—CH—CH .  │CH3
       │          |     CH3        CH3   |                │
       └──────────O                      O────────────────┘
```

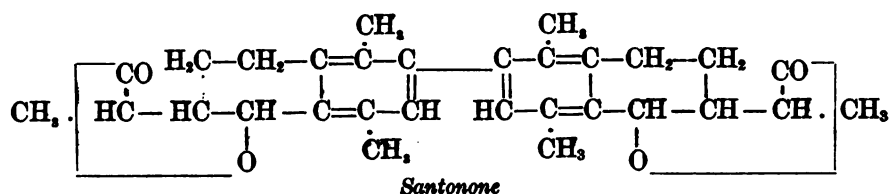
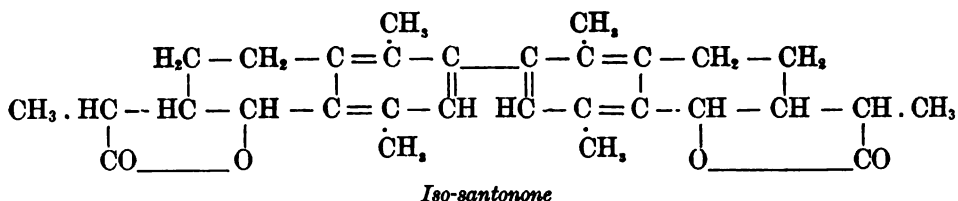
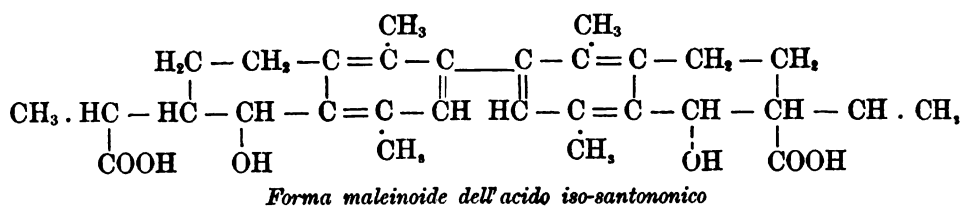
Santonone

(1) Annalen 245 p. 103.

```
                              CH3            CH3
               H2C — CH2 —C = Ċ — C____C — Ċ = C — CH2 — CH2
                |          |         ||    ||         |         |
CH3 . HC — HC — CH — C = C — CH  HC — C = C — CH — CH — CH . CH3
        |         |                 ·                ·          |         |
     COOH      OH           CH3              CH3      OH    COOH
```

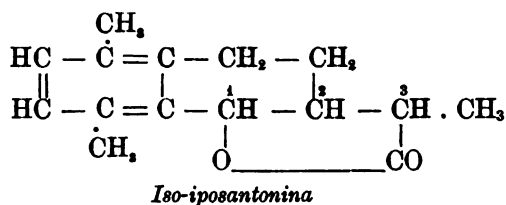
Forma maleinoide dell' acido iso-santononico

```
                              CH3            CH3
               H2C — CH2 — C = Ċ — C____C — Ċ = C — CH2 — CH2
                |           |          ||    ||         |         |
CH3 . HC — HC — CH — C = C — CH  HC — C = C — CH — CH — CH . CH3
        |         |                  ·                ·          |              |
       CO______O             CH3              CH3      O__________CO
```

Iso-santonone

Per azione dell' acido cloridrico, eliminandosi in definitiva gli elementi di una molecola d' acqua tra l' ossidrile alcoolico e l' idrogeno del carbonio adiacente, il carbossile assume la sua posizione relativa stabile (non sto a discutere quale possa essere tale posizione) e si genera *un solo acido.* Intendo dire l' acido attivo , in quanto che l' azione protratta dell' acido cloridrico che trasforma l' acido biidro-santinico attivo in quello inattivo (1) , merita studi ulteriori prima che ci si possa pronunziare sull' andamento della trasformazione del primo nel secondo.

Ma v' ha di più. Nelle Iposantonine e, per conseguenza, nella Santonina, la formola di costituzione proposta dal prof. Cannizzaro e confermata dalle esperienze eseguite da me e da Gucci, non presenta alcun piano di simmetria e conduce alla considerazione di tre atomi di carbonio dissimetrici segnati cogl' indici 1, 2, 3 :

```
      CH3
HC — Ċ = C — CH2 — CH2
||        |        1         |2      3
HC — C = C — CH — CH — CH . CH3
      ·              |                 |
     CH3           O__________CO
```

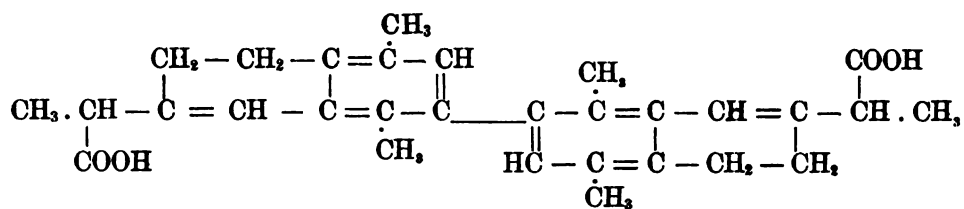
Iso-iposantonina

Di questi tre atomi di carbonio, in seguito all'azione dell' acido cloridrico, due perdono la dissimetria, e precisamente quelli co-

(1) Gazz. chim. ital. vol. I. p. 28—anno 1892.

gl' indici 1, 2, e ne resta un terzo che impartisce l' attività ottica agli acidi biidro-santinico e santinico (1).

Nel Santonone ed Iso-santonone abbiamo per conseguenza sei atomi di carbonio dissimetrici e la formola di costituzione condurrebbe a pensare che, essendo l' una metà eguale all' altra, costituirebbe un sistema di due forme enantiomorfe o simmetriche in rapporto ad un piano, e che vi sarebbe la possibilità di incontrarsi con derivati inattivi.

Non volendo quindi ammettere la enantiomorfia tra le due metà della formola di costituzione, potremmo rappresentare, senza sviluppare tutta la formola stereochimica, col seguente schema, ad esempio, l' acido bis-diidro-santinico :

```
                          CH3
           CH2 — CH2 — C = Ċ — CH                        COOH
           |           |       ||       CH3               |
CH3 . CH — C =  CH  —  C = C — C ——— C — Ċ = C — CH = C — CH . CH3
      |                    ·     ||      |        |
     COOH                 CH3   HC — C = C — CH2 — CH2
                                     ·
                                    CH3
```

Naturalmente le due metà possono stare sullo stesso piano, o su due piani facenti un dato angolo.

Roma, 23 Settembre 1892.

Istituto chimico della R. Università.

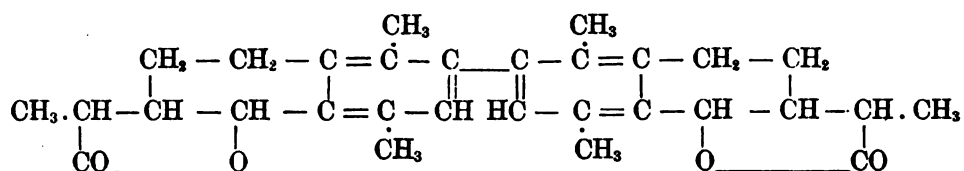
(1) Memoria citata pag. 35.

Memoria XVI.

Azione dell' acido cloridrico sui Santononi
Acido bis-diidro-santinico

G. GRASSI-CRISTALDI

In una Nota precedente (1) descrissi i prodotti ottenuti dall' azione dell' idrogeno nascente sulla soluzione acetica della Santonina, rilevando la grande analogia esistente tra le Iposantonine ed i Santononi e tra i rispettivi ossiacidi corrispondenti; analogia che mi condusse alla conclusione che i Santononi possono considerarsi come risultanti dall' unione di due identici residui iposantoninici ed avere la seguente formola di struttura:

```
                          CH3                 CH3
            CH2 — CH2 — C = C — C____C — C = C — CH2 — CH2
             |           |           ||    ||    |          |
CH3.CH—CH  — CH  — C = C —CH HC — C = C — CH  — CH—CH.CH3
      |                |                 |                |              |
      CO________O         CH3              CH3   O________CO
```

Lo studio dell' azione dell' acido cloridrico sui Santononi che espongo in questa Nota, conferma la presunta formola di struttura e corrobora la analogia colle Iposantonine.

È noto, difatti, che facendo agire l' acido cloridrico gassoso sulla soluzione alcoolica dell' Iposantonina o dell' Iso-iposantonina, si ottiene, in ambo i casi, l' etere di un acido che si chiamò biidro-santinico (2).

La trasformazione in quest' acido che effettuò il passaggio dal composto tetra-idrogenato a quello bi-idrogenato, si spiegò ammet-

(1) R. Accademia dei Lincei, Rendiconti Vol. 1. pag. 62, anno 1892. Gazz. chim. ita.. Vol. II, pag. 123).

(2) P. Gucci e G. Grassi Cristaldi. Gazz. chim. ital. Vol. 1. pag. 23, anno 1892.

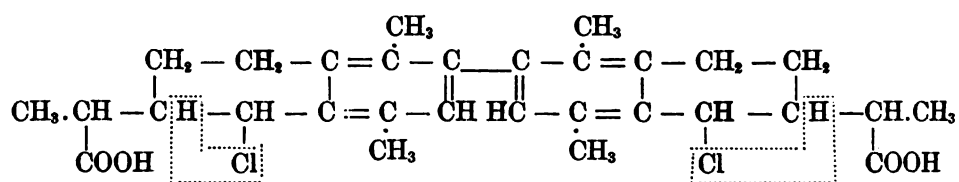
tendo la sostituzione del cloro all' ossidrile alcoolico e la susseguente eliminazione degli elementi dell' acido cloridrico dal cloruro appena formato.

Per i due Santononi si può ammettere che la reazione proceda nel modo identico : dapprima ciascun lattone assuma gli elementi dell' acqua per trasformarsi nell' ossiacido corrispondente e poscia l' acido cloridrico, reagendo sugli ossidrili alcoolici, dia luogo al seguente cloruro ;

```
                          CH3            CH3
             CH2 — CH2 — C = C — C_____C — C = C — CH2 — CH2
              |             |       ||     ||        |         |
CH3.CH — C[H]—CH — C = C — CH HC — C = C — CH — C[H]—CH.CH3
     |          |               |              |         |               |
   COOH       [Cl]             CH3            CH3       [Cl]            COOH
```

dal quale , eliminandosi due molecole di acido cloridrico si abbia:

```
                          CH3            CH3
             CH2— CH2 — C = C — C_____C — C = C — CH2 — CH2
              |          |       ||     ||        |         |
CH3.CH — C  = CH — C = C — CH HC — C = C — CH = C — CH . CH3
     |                       |              |                      |
   COOH                     CH3            CH3                   COOH
```

Acido bis-diidro-santinico

Ed anche qui dal composto otto-idrogenato si passa a quello tetra-idrogenato.

Ora è sorprendente il fatto che in quest' azione dell' acido cloridrico gassoso sulla soluzione nell' alcool metilico, tanto del Santonone, quanto dell' Iso-santonone, si pervenga all' etere metilico di un solo acido.

Questa reazione già sarebbe sufficiente da sè sola per dimostrare l' esattezza della formola di costituzione attribuita a questi prodotti di condensazione della Santonina.

Etere metilico dell' acido bis-diidro-santinico

La preparazione di quest' etere è facile. Si sospendono gr. 10 di Santonone, ridotto in polvere, nell' alcool metilico al 90 % (400

cm³. circa) e in questo si dirige una rapida corrente di acido cloridrico gassoso e secco sino a rifiuto, raffreddando esternamente per evitare il forte sviluppo di calore. A poco a poco la sostanza si scioglie e quando l' alcool è saturo di gas cloridrico, si separa in fiocchi cristallini un precipitato bianco, il quale, raccolto su filtro, si lava dapprima con poco alcool metilico che si riunisce al filtrato, e poi con acqua sino ad eliminazione completa dell' acidità. Distillando l' alcool filtrato a pressione ridotta e salificando con una soluzione di carbonato sodico il liquido residuale, si ricava dell' altra sostanza, la quale, liberata dalla resina che l' accompagna, si riunisce alla prima.

Il prodotto, cristallizzato dapprima dall' alcool un paio di volte, raggiunge la temperatura di fusione 125°.

Per averla purissima, si scioglie a caldo nella più piccola quantità di etere anidro e lo si addiziona con alcool assoluto. Da questa soluzione si separa poco dopo l'etere metilico sotto forma di aghetti finissimi e lucenti che seccati a 100°, fondono costantemente a 131°.

Facendo agire l' acido cloridrico sull' Iso-santonone operando nelle identiche condizioni, si ottiene la stessa sostanza, che purificata nel modo suddetto, si presenta egualmente aciculare e collo stesso punto di fusione costante a 130°,5—131°.

All' analisi, tanto l' una quanto l' altra sostanza, fornirono numeri concordanti con quelli calcolati per la formola $C_{32}\ H_{38}\ O_4$.

Infatti:

I.	Gr. 0, 2798	di	sostanza	diedero	gr. 0, 8095	di	CO_2	e	gr. 0, 1979	di H_2O
II.	» 0, 3392	»	»	»	» 0, 9817	»	»	e	» 0, 2386	» »
III.	» 0, 3328	»	»	»	» 0, 9664	»	»	e	» 0, 2376	» »
IV.	» 0, 2879	»	»	»	» 0, 8330	»	»	e	» 0, 2079	» »

Da cui per 100 si ha:

	Calcolato	Trovato			
		I	II	III	IV
C_{32}	79, 01	78, 90	78, 93	79, 19	78, 91
H_{38}	7, 81	7, 85	7, 81	7, 93	8, 01
O_4	13, 18				
	100, 00				

Le prime tre analisi furono fatte colla sostanza proveniente dell' Iso-santonone e da preparazioni diverse ; la IV con quella proveniente dal Santonone.

Quest' etere metilico, cristallizzato dall' alcool o dall' etere, si presenta sempre in aghetti incolori e di lucentezza setacea.

È solubile nell'alcool e nell'etere, discretamente a freddo, moltissimo a caldo, da cui col raffreddamento cristallizza. Nell' etere, addizionato di alcool, la solubilità è alquanto minore. Nel benzolo, acido ed etere acetico e cloroformio è solubilissimo anche a freddo. Nella ligroina invece è poco solubile a freddo, molto a caldo.

È attivo alla luce polarizzata, ed in soluzione benzolica è destrogiro.

Per gr. 2, 6528 di etere metilico, proveniente dal Santonone, sciolti nel benzolo al volume di 100 cm^3. si ebbe una deviazione a destra di 5°,60 (lunghezza del tubo del polarimetro = 220 mm. e t = 24°). Da cui, per la riga gialla del sodio, il potere rotatorio specifico è :

$$[\alpha]_D = + 95,95$$

E per gr. 2, 7048 di etere proveniente dall' Iso-santonone, nelle stesse condizioni, si ebbe una deviazione a destra di 5° 85, da cui :

$$[\alpha]_D = + 98,31$$

Non v' ha dubbio quindi che da due sostanze differenti si pervenga allo stesso prodotto.

Le determinazioni crioscopiche confermarono la formola doppia già dimostrata per le sostanze madri.

Adoperando l' apparecchio di Beckmann con un termometro diviso in cinquantesimi di grado e come solvente il benzolo, si ebbero i seguenti risultati :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d' abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
3, 1042	0, 38	0, 122	48, 92	401
3, 1186	0, 35	0, 112	48, 94	437
8, 3004	0, 98	0, 118	48, 97	415

Le cifre ottenute per il peso molecolare, sebbene si avvicinino al teoretico, 486, pure non sono molto soddisfacenti.

L' esperienza, ripetuta sulla soluzione in acido acetico glaciale, diede miglior risultato. Infatti :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d' abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
3, 1857	0, 26	0, 081	38, 96	481

Acido bis-diidro-santinico

Si saponificò l' etere metilico facendolo bollire per varie ore con barite alcoolica. Dapprima si sciolse e, quando la reazione fu completa, si separò la maggior parte del sale di bario, che andò aumentando col raffreddamento. Raccolto su filtro e lavato, fu sospeso nell' acqua e trattato con acido cloridrico diluito. Si scaldò dolcemente su bagnomaria per agevolare la decomposizione e si raccolse su filtro l' acido così ottenuto. Lavato per bene ed essiccato a 100°, venne cristallizzato dall' alcool assoluto finchè raggiunse il punto di fusione costante 215°.

Le acque madri della saponificazione, alcaline per l' eccesso di barite e leggermente colorate in giallo, acidificate, fornirono dell' altra sostanza molto meno pura della prima, però, cristallizzandola nell' alcool o nell' acido acetico diluito, si arrivò, dopo reiterate cristallizzazioni, ed averla sufficientemente pura.

L' etere metilico proveniente dal Santonone e quello proveniente dall' Iso-santonone, condussero così alla stessa sostanza coll' identico punto di fusione.

L' analisi fatta col campione fornito dal Santonone, diede numeri concordanti con quelli calcolati per la formola C_{30} H_{34} O_4.

Infatti :

Gr. 0, 2462 di sostanza diedero gr. 0, 7088 di CO_2 e gr. 0, 1698 di H_2O

Da cui per 100 si ha :

	Calcolato	Trovato
C_{30}	78, 60	78, 51
H_{34}	7, 42	7, 66
O_4	13, 98	
	100, 00	

Stimai superfluo analizzare l' acido proveniente dall' Iso-santonone, per il fatto che ho creduto dare maggiore importanza al valore ed al senso del potere rotatorio, il quale, in questo caso, è l'unico indice che possa affermare l' identità delle due sostanze. E l' osservazione al polarimetro, difatti, prescindendo dalla piccola differenza, confermò che le due sostanze sono fisicamente e chimicamente identiche, in quanto che entrambi, in soluzione acetica, si presentarono destrogire e con lo stesso potere rotatorio specifico.

Per gr. 1, 6488 di sostanza del campione analizzato, sciolti nell' acido acetico glaciale al volume di 100 cm^3., si ebbe, col suddetto apparecchio, una deviazione a destra di 1°, 65 ($t = 24°$).

$$[\alpha]_D = + 34,46$$

Per gr. 1, 9312 di sostanza, proveniente dall' Iso-santonone, nelle identiche condizioni, si ebbe una deviazione a destra di 1°, 50 ($t = 24°$), da cui:

$$[\alpha]_D = + 35,35$$

Talchè resta dimostrato che il Santonone, e l'Iso-santonone, sostanze affatto diverse, per azione dell' acido cloridrico gassoso sulla loro soluzione nell' alcool metilico, dànno luogo alla produzione di un solo etere metilico di un solo acido *bis-diidro-santinico.*

L' analoga trasformazione di questi due lattoni e delle Iposantonine, in presenza di acido cloridrico, giustifica quindi il nome con cui propongo chiamare questo nuovo derivato.

L' acido bis-diidro-santinico è poco solubile a freddo nell' alcool, da cui col raffreddamento cristallizza in forma aciculare e con lucentezza setacea. La soluzione arrossa fortemente la carta azzurra di tornasole.

Nell' acido acetico glaciale è poco solubile a freddo, molto a caldo; diluendo convenientemente la soluzione ancor calda cristallizza come dall' alcool. Nel benzolo e nell' etere è poco solubile sia a freddo, sia a caldo.

È solubile a freddo nei carbonati e idrati alcalini e la soluzione, sottoposta alla corrente di anidride carbonica, per un lasso di tempo più o meno lungo, viene decomposta.

Questa proprietà, comune agli acidi biidro-santinici, permette di eliminare la maggior parte della resina che suole accompagnare l'acido bis-diidro-santinico; e a tal uopo si scioglie l'acido nella più piccola quantità di carbonato sodico e si sottoppone la soluzione, colorata in giallognolo, alla corrente di anidride carbonica; dopo qualche tempo si separa un precipitato fioccoso, il quale, col riscaldamento su bagnomaria, si riunisce in grumi al fondo del matraccio, e la soluzione diventa visibilmente meno colorata. Ripetendo a varie riprese su questa l'azione dell'anidride carbonica, si arriva a scolorarla completamente. Questo metodo di purificazione è conveniente sopratutto quando si ha da lavorare su grandi quantità di sostanza.

Ad eccezione di quelli alcalini, è notevole la insolubilità di quasi tutti i sali di quest'acido. La soluzione diluita del sale ammonico dà infatti le seguenti reazioni:

Reattivo	Reazione
Cloruro di bario, stronzio e calcio Solfato di magnesio, zinco, cadmio e manganese Acetato di piombo	precipitato bianco poco solubile anche a caldo
Nitrato di argento	— precipitato bianco insolubile a caldo; si altera a freddo subendo una progressiva riduzione
Cloruro mercurico	— nessun precipitato a freddo, a caldo invece, voluminoso precipitato bianco
Solfato di nichelio	— precipitato verde chiaro insolubile a caldo
» » rame	— » verde malachite » » »
Nitrato di cobalto	— » roseo » » »
Solfato ferroso	— » biancastro » » »
Cloruro ferrico	— » rosso-ruggine » » »

La genesi di quest'acido e la sua composizione centesimale mi dispensano per ora da ulteriori considerazioni. Mi resta solo,

per quanto riguarda lo studio di esso, da colmare una lacuna; provare, cioè, se per azione protratta dell' acido cloridico, si trasformerà nell' isomero inattivo. E le prove, spero, verranno fornite da esperienze già in corso.

Roma, 22 Settembre 1892.

Istituto chimico della R. Università

Memoria XVII

Azione e trasformazioni dei xileni nell' organismo

per il Prof. ANTONIO CURCI

Io ho stabilito nei miei precedenti lavori, che gl' idrocarburi esercitano azione paralizzante per il carbonio che contengono , e nell' istesso tempo l' idrogeno, che ha azione eccitante e quindi antagonista , non manifesta azione quando è combinato direttamente col carbonio. Invece, quando l' idrogeno è combinato col carbonio per mezzo dell' ossigeno, come idrossile alcoolico o fenolico , pare non subire più l' influenza del carbonio e manifesta allora la sua potente azione eccitante.

Così gl' idrocarburi della serie grassa sono più o meno paralizzanti, perchè anche nell' organismo si mantengono nella composizione del tipo generico C^nH^n, cioè con idrogeno tutto combinato direttamente col carbonio.

Al contrario molti composti della serie aromatica, pure del tipo generico C^nH^n , i quali perciò dovrebbero avere solamente azione paralizzante, hanno azione eccitante, perchè nell' organismo acquistano un idrossile fenolico, come è già provato per la canfora, l' anilina e parecchi suoi derivati, il benzene, il toluene , ecc. (1).

Gli eteri e gli ester pure esercitano azione paralizzante; ma quando poi nell' organismo essi si saponificano e rigenerano quindi l' alcoole od il fenolo, esercitano azione eccitante relativa al prodotto idrossilato, come ho provato per la salicina, la populina , ecc. (2).

---

(1) V. *Azione e trasformazioni del toluene nell' organismo.—Annali di Chimica e di Farmacologia*, Vol. XIII, serie IV, 1891, ed altri lavori ivi indicati.

(2) V. *L' azione in rapporto alla costituzione atomica della saligenina, della salicina, della populina e della elicina.—Annali di Chimica e di Farmacologia,* Vol. XIV, serie IV, 1891 dove sono le indicazioni bibliografiche di altri lavori.

Premessi questi principî e questi fatti, guardiamo se i tre isomerici xileni o xiloli $C^6 H^4 (CH^3)^2$, appartenenti agli idrocarburi del tipo generico $C^n H^n$, abbiano solamente azione paralizzante secondo indica la teoria, oppure abbiano anche azione eccitante per trasformazione in fenoli.

Nel fare queste ricerche ho cominciato col rettificare i tre isomerici xileni, i quali nel commercio non sempre vengono puri, sottoponendoli a distillazione frazionata, e raccogliendo quindi come *o*-xilene quello passante a 142° c., come *m*-xilene quello a 139° c. e come *p*-xilene quello a 137° c.

Azione.

L' azione dei tre isomerici xileni è simile, soltanto varia alquanto nell' intensità dall' uno all' altro.

1. Iniettando una goccia di *o*-xilene nelle rane, poco dopo si perde il movimento spontaneo, si rallenta il respiro, i riflessi sono vivaci e si osservano lievi tremori, ipersecrezione cutanea, dilatazione pupillare.

Più tardi: abolizione del moto spontaneo, rilasciamento, paralisi, riflessi indeboliti e tardi, atti ioidei arrestati. Il giorno appresso la rana si rimette.

Con due gocce la paralisi progredisce, si ha abolizione completa dei riflessi, intanto il cuore pulsa con poco sangue. Poscia si arresta il cuore e l' animale muore.

La stessa azione si ha se dell' *o*-xilene si mettono alcune gocce nel piatto dove sono tenute le rane coperte da un imbuto. Devo fare notare che, se la dose è un po' grossa, con facilità si hanno rapidamente fenomeni di paralisi e poco o niente fenomeni di eccitamento.

Ad un topolino casalingo, tenuto sotto campana, si fanno cadere una diecina di gocce di *o*-xilene nel piatto, dapprima esso cerca fuggire, ma poi stordisce ed ha delle scosse e dei tremori; indi indebolisce e cade di fianco, ed ha sempre scosse e tremori.

In cinque minuti finiscono le scosse, si ha paralisi generale ed anestesia o mancanza di riflessi, solamente la respirazione rimane, la quale poi anche si arresta, e si trova non pertanto il cuore pulsante.

Altro topolino, sotto campana con 10 gocce di *o*-xilene non risente alcun effetto; dopo altre 20 gocce, dapprima si agita per fuggire, poi leggermente istupidisce ed ha delle scosse, le quali poi sono intercalate da tremori, e l' animale gira sempre.

Dopo 7 minuti, cade su di un fianco e continua ad avere scosse e tremori; resta poi sempre allo stesso posto narcotizzato con moto volontario abolito. Dopo 1 ora di questo stato, cessano i tremori e solamente la respirazione rimane quale fenomeno apparente della vita, anche i riflessi si aboliscono; così perdura per altre due ore, in seguito il topolino muore.

Nei cani non si ottiene azione per inalazione, la sostanza essendo poco volatile. Per ingestione alla dose di 5 grammi non si rivela quasi nulla; mentre alla dose di 10 grammi in cani di chg. 7 a 8 si hanno leggieri tremori, scosse di breve durata, salivazione per lo spazio di qualche mezz' ora.

2. Il *m*-xilene, iniettato alla dose di una goccia nelle rane, produce dapprima acceleramento del respiro ed ipersecrezione cutanea, poi debolezza dei movimenti spontanei, indi le rane, narcotizzate, non fuggono nemmeno se stimolate; i riflessi sono ritardati, ma spasmodici. Così continuano i fenomeni per 2 o 3 ore e poi si ha il ritorno al normale.

Con due gocce si hanno fenomeni paralitici più intensi, arresto del respiro, rilasciamento, di tanto in tanto scosse leggerissime, finchè anche queste cessano; restano i riflessi, i quali poi si spengono gradatamente. Dopo un certo tempo i riflessi riappariscono e le rane si rimettono lentamente.

A maggior dose la morte avviene per paralisi generale e l'ultimo a morire è il cuore, il quale prima di arrestarsi pulsa vuoto di sangue.

Per inalazione si hanno gli stessi fatti.

Messo un topolino sotto campana, si versano nel piatto 5 gocce di *m*-xilene. Dapprima l'animale vuole fuggire, poi stordisce ed ha qualche lieve scossa, poi anche lievi tremori di breve durata, seguiti da paralisi ed insensibilità. La sola respirazione lo mostra vivo, la quale però dopo 2 ore si fa rara e superficiale; allora il topo, irrigidito negli arti, lentamente muore.

Metto un altro topolino sotto campana, instillo 5 gocce di *m*-xilene e non osservo nulla. Dopo 35 minuti, aggiunte altre 5 gocce, si agita come per fuggire. Dopo 5 minuti cammina vacillando, indebolito negli arti posteriori, ha tremiti, i quali sono leggieri, e nello spazio di 10 minuti si calmano e quasi cessano. L'animale in seguito cammina a stento, talvolta cade di fianco, quando è fermo si notano leggieri tremori. Poi migliora e si rimette al normale.

Dopo ciò si instillano ancora una ventina di gocce di *m*-xilene sotto la campana, e allora il topolino stordisce, perde la coscienza ed il moto volontario, ma ha piccole scosse del corpo e specialmente della coda; in seguito si paralizza e muore.

Ad un cane di chg. 12, fatti ingerire 10 grammi di *m*-xilene, si osservarono leggieri tremiti e niente altro di notevole.

Un cane di chg. 5, dopo l' ingestione di gr. 5 di *m*-xilene, presentò per circa una mezz' ora leggieri tremori generali e niente altro di notevole.

3. Il *p*-xilene, iniettato in quantità di 1 o 2 gocce alle rane, produce agitazione, poi calma, stordimento, perchè la rana, libera ed anche stimolata, non fugge. Inoltre: respiro lento; pupille dilatate; ipersecrezione cutanea; ipereccitabilità ed iperestesia, perchè lo stimolo provoca spasmi e grida. Poi il respiro si arresta, si aboliscono completamente i movimenti volontarî; ma i riflessi persistono e vi sono anche piccole scosse convulsive. Con dose piccola, l' ipereccitabilità, i tremiti, le scosse e la midriasi durano per alcune ore di seguito. Con dose grossa, sopravvengono fenomeni di paralisi, cioè: si aboliscono i riflessi, sebbene anche in questo stato si abbiano ancora di tanto in tanto delle scosse. Infine si abolisce ogni fenomeno, mentre il cuore è ancora pulsante.

Un topolino sotto campana, fatte cadere 4 gocce di *p*-xilene nel piatto, dapprima, vuole fuggire, poi comincia ad avere scosse, le quali aumentano d' intensità fino a divenire veri accessi convulsivi, intercalati da continui tremori. Dopo un certo tempo, stordisce e cade senza moto spontaneo, paralitico ed insensibile o senza riflessi, ma continuando ad avere sempre scosse e tremori : in questo stato dura per alcune ore, in seguito muore.

Altro topolino, con 5 gocce di *p*-xilene messe nel piatto coperto da campana di vetro, dapprima si agita, dopo 4 minuti s' indebolisce e vacilla camminando, poi ha tremori che aumentano d' intensità sino a divenire scosse con tremiti.

Indi stordisce ed è quasi paralitico, caduto di fianco non tenta fuggire e, col muso poggiato sul piatto e senza muoversi, ha continui tremori. Dopo 1 ora si fanno più deboli i tremori, il topolino sembra rimettersi e tenta fuggire ; ma allora si fà sgocciolare altro *p*-xilene e poco dopo si rinforzano i tremori, i quali dopo $^1/_2$ ora cessano, si aboliscono pure i riflessi fin sugli occhi e sulle palpebre, insomma anestesia e paralisi generale, mentre la sola respirazione resta unico segno di vita. Il giorno appresso il topo si trova morto.

Ad un cane di chg. 12 si fanno ingerire 9 grammi di *p*-xilene e si osservano : forti tremori generali continui, midriasi ed un po' di salivazione ; tutto ciò dura per lo spazio di 5 ore.

Ad un cane di chg. 7 si fanno ingerire gr. 5 di *p*-xilene ed il cane ha forti tremori generali e forti scuotimenti del capo, un po' di salivazione e dilatazione pupillare. Questi fenomeni durano qualche ora.

Da queste esperienze risulta : che i xileni producono , a somiglianza del toluene, due ordini di fenomeni : quelli di eccitamento, caratteristici dei fenoli ; e quelli di paralisi , caratteristici degli idrocarburi aromatici, colla differenza però, che coi xileni i fenomeni di paralisi sono più accentuati, mentre col toluene sono più

predominanti i fenomeni di eccitamento. Questa differenza si può spiegare ammettendo che i xileni sono più paralizzanti per avere un gruppo metilico di più del toluene.

Fra i tre xileni poi si osservano le seguenti differenze: l' azione paralizzante e tossica è più intensa coll' *o*-xilene, meno intensa col *m*-xilene, media col *p*-xilene; l' azione eccitante e più intensa e lunga col *p*-xilene, meno coll' *o*-xilene, meno ancora col *m*-xilene.

Infine è da osservare, che l' azione paralizzante dei xileni è proprio quella degl' idrocarburi aromatici, cioè un po' lenta relativamente a quella degl' idrocarburi grassi, e consiste: dapprima nella paralisi cerebrale (stordimento con vivaci riflessi), poi paralisi spinale (abolizione dei riflessi ed anestesia), indi paralisi bulbare (respiratoria e vosomatoria), in ultimo paralisi cardiaca.

Mentre l' azione eccitante (tremori, scosse convulsive, midriasi, ipersecrezioni, ecc.), in generale è proprio quella dell' idrogeno fenolico o di quello ossimico.

Intanto delle due azioni, in rapporto alla costituzione atomica dei due xileni, quella paralizzante si spiega coll' attribuirla al carbonio di tutto il composto; mentre l' azione eccitante resta inesplicabile, perchè i xileni non contengono idrossili, ma bensì idrogeno combinato col carbonio.

Quindi l' azione dei xileni mette la teoria, avanti enunciata in contraddizione col fatto. Ma come lo indica l' azione, è probabile che nell' organismo i xileni acquistino l' idrossile, che non hanno, e per vedere se ciò sia, sono andato a cercare in quali forme essi si eliminano per le urine.

Trasformazioni attraverso l' organismo.

Secondo le ricerche di Schultzen e Naunyn *(Zeitschrift für Chemie, 1868, 29)*, i xileni passano, dopo ossidazione nell' organismo, nei rispettivi acidi toluici. Difatti, dopo bollita l' urina con acido, al raffreddamento si deposita una notevole quantità di acido toluico cristallizzato. Certamente la presenza di questo crea qual-

che difficoltà per separare dei possibili acidi fenolici o dei fenoli.

Io ho pensato come lo indica l' azione, che se i xileni si fenolizzano nell' organismo, devonsi trovare nell' urina degli acidi ossitoluici insieme coi toluici. Dopo diversi tentativi mi è riuscito il seguente metodo :

Somministrati per bocca ai cani gr. 5 di xilene, si raccolgono le urine per 48 ore (i cani sono abituati ad orinare in un bicchiere tre volte al giorno, menandoli a spasso). Le urine, per ogni 100 cm^3 acidulate con 10 cm^3 di HCl, si fanno bollire per 10 minuti circa, onde scomporre gli acidi coniugati. Col raffreddamento dopo 24 ore, si depositano gli acidi toluici, si filtra, l'urina filtrata si tratta colla più piccola quantità possibile di cloroformio per estrarre quella porzione di acido toluico forse rimasta sciolta, perchè nel cloroformio sono solubili gli acidi toluici, mentre sono poco solubili in generale gli acidi ossitoluici. Separato il cloroformio , tratto l' urina 2 o 3 volte con grande quantità di etere. Evaporato l' etere, il residuo quasi insolubile nell' acqua si scioglie in gran parte mediante carbonato di sodio, producendo effervescenza. La soluzione sodica si tratta con etere, il quale estrae una piccola parte rimasta indisciolta, sostanza *A*, e poi aggiungo acido cloridrico, il quale determina precipitato ed estraggo novellamente con etere, sostanza *B*, la quale è in maggiore quantità e tenuta nell' essiccataio, ha cristallizzato in parte. Dopo ciò è quistione di determinare la natura della sostanza *A* e della sostanza *B*.

Ecco i risultamenti avuti.

1. *o*-Xilene. La sostanza *A* pesa circa gr. 0, 40, è molle come olio ispessito, pochissimo solubile in acqua fredda , poco più in acqua calda, di reazione neutra colla carta del tornasole. La soluzione acquosa con Fe^2Cl^6 dà lieve precipitato grigio-marrone chiaro, mentre il liquido si colora discretamente in violetto con un fondo verdognolo ; col reattivo di Liebermann (NO^2K ed SO^4H^2) colorazione giallo-verdastra, lo stesso con l' etilesternitroso (reattivo di I. F. Eykmann) ; con acqua di bromo precipitato giallo vivo ; con liquore di Millon a caldo intensa colorazione rossa. Una piccola

porzione della sostanza sciolta in acido solforico concentrato coll' aggiungervi qualche goccia del reattivo di Liebermann da intensa colorazione rosso-marrone scuro; sciolta in glicerina e poi aggiunto acido solforico e riscaldando si ha colorazione grigio bruna (glicereina). La soluzione cloroformica riscaldata con un pezzetto di potassa (reazione di Guareschi) si colora lievemente in rosso-aranciato, restando bianca la potassa.

Come si vede si hanno le reazioni dei fenoli in generale, e tra questi, per la colorazione in lieve violetto e verdognolo della soluzione acquosa con Fe^2Cl^6, pare probabilmente trattarsi dell'ortoxilenolo, $\underset{(1)}{C^6H^3}.\underset{(2)}{CH^3}.\underset{(3)}{CH^3}.OH$, mentre il precipitato giallo vivo con acqua di bromo può indicare pure il *m*-xilenolo. Ma quest' ultimo non è ammissibile, perchè l' *o*-xilenolo è il prodotto di partenza, e poi l'altra sostanza, quella *B*, ci indica l' *o*-xilenolo da cui essa deriverebbe.

La sostanza *B* è in parte cristallizzata, pesa gr. 0, 83, è igroscopica, alquanto solubile in acqua fredda, solubile a caldo, di forte reazione acida.

Sciolta in acqua calda per lavarla dell' acido cloridrico di cui può essere inquinata, depositata col raffreddamento, raccolta e disseccata, è sempre pastosa, attaccaticcia ed igroscopica. Questa, sciolta in acqua, dà sempre forte reazione acida col tornasole.

La soluzione acquosa con Fe^2Cl^6 dà un abbondante precipitato marrone-chiaro netto, senza colorazione del liquido; con liquore di Millon a caldo colorazione rossa intensa; con acqua di bromo notevole precipitato giallo vivo. Un pezzettino con glicerina e SO^4H^2 concentrato dà al riscaldamento una colorazione intensissima rosso-bruna (glicereina).

Come si vede da queste reazioni, si tratta di un acido fenolico e cioè di uno degli acidi ossitoluici, di cui l' *o*-xilene ne può dare 4.

Tra questi sembra essere con certezza l' acido *m*-ossi-*o*-toluico, $\underset{(1)}{C^6H^3}.\underset{(2)}{CO^2H}.\underset{(3)}{CH^3}.OH$, corrispondente all'*o*-xilenolo; come ci viene

indicato dal caratteristico abbondante precipitato marrone-chiaro con Fe^2Cl^6.

Per avere inoltre una dimostrazione certa dell' acido *m*-ossi-*o*-toluico, ho pensato che, eliminando il carbossile, si dovrebbe ottenere l'*o*-cresolo. All' uopo ho distillato la sostanza con la calce ed ho ottenuto un prodotto come olio ispessito, di un odore intenso di fumo o di creosoto, poco solubile in acqua fredda, meglio nella calda, la cui soluzione acquosa mi ha dato identiche reazioni dell' *o*-cresolo; cioè: con Fe^2Cl^6 una colorazione violetta alla superficie e nettamente verdastra scura nella massa del liquido (gli altri due cresoli danno colorazione azzurra); con acqua di bromo precipitato giallo vivo (gli altri due cresoli danno precipitato bianco); con acido nitrico colorazione gialla trasparente; con liquore di Millon colorazione rossa intensa. Un paio di goccie del distillato si colorano in rosso con l'acido solforico; la stessa sostanza con acido cloridrico e cloruro potassico, riscaldata, dà colorazione rosso-aranciata un pò bruna (di- e tri-clorotoluichinone ?), (reazione di Southworth). La soluzione cloroformica con un pezzetto di potassa (reazione Guareschi), riscaldata, dà notevole colorazione rosso-violacea del liquido e del pezzetto di potassa, lo stesso come coll'*o*-cresolo, mentre in simile reazione il *m*-cresolo dà colorazione rosso-scarlatta e poi rosso sangue del liquido e della potassa, il *p*-cresolo niente.

Dunque si tratta evidentemente dell' *o*-cresolo , derivato dall' acido *m*-ossi-*o*-toluico, per eliminazione del carbossile.

Questo acido poi dimostra l' esistenza dell' *o*-xilenolo normale, da cui deriverebbe per ossidazione del gruppo metilico in posizione 1. Finalmente l' *o*-xilenolo deriverebbe dall' *o*-xilene per acquisto di un idrossile in posizione 3.

Perciò possiamo concludere, che l' *o*-xilene in parte si trasforma in acido toluico , come è già noto , in parte (circa 1/4) acquista prima un idrossile, per passare ad *o*-xilenolo, e da questo poi, per ulteriore ossidazione, in acido *m*-ossi-*o*-toluico, i quali tre prodotti si riscontrano nelle urine.

2. *m*-Xilene. Sostanza *A* in piccola quantità, circa gr. 0, 10, è come olio ispessito, giallognolo, trasparente, insolubile nell' acqua fredda, alquanto solubile nella calda, di reazione neutra.

La soluzione acquosa con Fe^2Cl^6 non dà nessun precipitato e nessuna colorazione; con acqua di bromo precipitato giallo; con liquore di Millon intensa colorazione rossa. Sciolta in SO^4H^2 e poi aggiunta una goccia del relativo di Liebermann, intensa colorazione aranciata-bruna caratteristica. In soluzione cloroformica con un pezzetto di potassa, riscaldata, nulla.

Dette reazioni ci indicano trattarsi di un fenolo e nel nostro caso di un xilenolo, in seguito all' acquisto di un idrossile fatto dal *m*-xilene. Di questo sono conosciuti 3 *m*-xilenoli, di cui sono da escludersi quello normale $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\underset{(3)}{CH^3}.\underset{(2)}{OH}$ e quello assimetrico $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\underset{(3)}{CH^3}.\underset{(4)}{OH}$, i quali danno colorazione azzurra con Fe^2Cl^6 ed è da ammettersi il *m*-xilenolo sim., $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\underset{(3)}{CH^3}.\underset{(5)}{OH}$, il quale non dà colorazione con Fe^2Cl^6. D' altra parte, la prova che si tratta di quest' ultimo ci viene data dall'acido corrispondente, il sim. *m*-ossi-*m*-toluico, il quale, come ora vedremo, costituisce la sostanza *B*.

La sostanza *B* pesa gr. 1, 30, si scioglie poco in acqua fredda, meglio nella calda. Lavata a caldo in acqua e poi depositata a freddo, indi ridisciolta nuovamente, ha sempre forte reazione acida. La soluzione acquosa con Fe^2Cl^6 dà un precipitato bianco sporco senza colorazione del liquido, ma il precipitato quando si deposita ha colore marrone chiaro; con acqua di bromo dà precipitato giallo-crema sbiadito; con liquore di Millon intensa colorazione rossa. Un pò della sostanza asciutta, sciolta in SO^4H^2 si colora in rosso e, aggiunta una goccia del reattivo di Liebermann, dà una colorazione intensissima bruno-violetta.

Queste reazioni ci indicano che si tratta di un acido fenolico corrispondente al *m*-xilene, il quale ne può dare 4. Di questi sono da escludersi i due *o*-ossi-*m*-toluici, cioè: il $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\underset{(3)}{CH^3}.\underset{(2)}{OH}$ e

l'asim. $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\ \underset{(2)}{OH}.\ \underset{(5)}{CH^3}$, perchè questi si colorano in intenso violetto con Fe^2Cl^6, mentre la nostra sostanza non dà colorazione, e quindi rimangono: il sim. *m*-ossi-*m*-toluico, $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\underset{(3)}{CH^3}.\underset{(5)}{OH}$, ed il *p*-ossi-*m*-toluico, $C^6H^3.\ \underset{(1)}{CO^2H}.\ \underset{(3)}{CH^3}.\underset{(4)}{OH}$, i quali non danno alcuna colorazione con Fe^2Cl^6. Tra questi due, a favore del primo depone la colorazione rossa che si è ottenuta con SO^4H^2.

Ciò intanto non essendo sufficiente, ho cercato di vedere quale cresolo ne può derivare, giacchè per eliminazione del carbossile il suddetto acido *m*-ossi dà *m*-cresolo, mentre il *p*-ossi dà *o*-cresolo.

Distillata una porzione della sostanza *B* con calce, ho avuto un prodotto come olio ispessito, poco solubile nell' acqua, di odore intenso di fumo e di creosoto, la cui soluzione acquosa, fatta a caldo, dà con Fe^2Cl^6 leggiera colorazione azzurra, con acqua di bromo precipitato bianco, con liquore di Millon, intensa colorazione rossa.

Il suddetto prodotto, sciolto in cloroformio e con un pezzetto di potassa riscaldato, dà forte colorazione rosso-scarlatta; sciolto in acido solforico, colorazione rossa, la quale poi diventa rosso-bruno-aranciata caratteristica coll' aggiunta di una goccia del reattivo di Liebermann.

Colla colorazione azzurra mediante Fe^2Cl^6 e col precipitato bianco con acqua di bromo si esclude l' *o*-cresolo e si indica il meta ed il *p*-cresolo; colla reazione Guareschi si riconosce il meta e si esclude il *p*-cresolo, perchè questo non dà alcuna colorazione.

Dunque trattandosi del *m*-cresolo dobbiamo ammettere che l'acido fenolico, che abbiamo, sia il sim. *m*-ossi-*m*-toluico, $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\underset{(3)}{CH^3}.\underset{(5)}{OH}$, il quale corrisponde al sim. *m*-xilenolo, $C^6H^3.\underset{(1)}{CH^3}.\underset{(3)}{CH^3}\underset{(5)}{OH}$.

Possiamo concludere dunque che il *m*-xilene nell' organismo in parte si trasforma in acido *m*-toluico, come già è noto, ed in parte (più di 1/4) in *m*-xilenolo sim, per acquisto di un idrossile in posizione 5; questo in fine, per ossidazione del metile in posizione 1 si trasforma nell' acido *m*-ossi-*m*-toluico simmetrico.

3. *p*-Xilene. La sostanza *A* si presenta come olio ispessito, pesa gr. 0, 52, è quasi insolubile in acqua fredda, poco solubile nella calda. Questa soluzione ha reazione neutra; con Fe^2Cl^6 non dà nessun precipitato e nessuna colorazione; col liquore di Millon intensissima colorazione rossa; con acqua di bromo precipitato bianco un pò giallognolo. Sciolta in SO^4H^2 e aggiunte un paio di goccie del reattivo di Liebermann, riscaldando, si ha intensa colorazione rosso-bruna. Sciolta in cloroformio e con un pezzetto di potassa riscaldata, niente. Fusa colla potassa e ripresa con acqua e ClH, l' estratto etereo, sciolto in acqua, con Fe^2Cl^6 dà una leggiera colorazione violetta nei punti di contatto, la quale subito sparisce, ma si forma un piccolo precipitato di color nero-violetto; e con liquore di Millon dà intensa colorazione rossa: vale a dire si è formato acido *o*-ossi-*p*-toluico (?). Quindi pare che la sostanza *A* sia probabilmente il *p*-xilenolo, $C^6H^3 . \underset{(1)}{CH^3} . \underset{(4)}{CH^3} . OH$.

La sostanza *B* pesa gr. 2, 45, in parte cristallizzata, pochissimo solubile nell' acqua fredda, solubile alquanto nella calda, insolubile nel cloroformio. La sostanza ottenuta col raffreddamento dalla soluzione acquosa fatta a caldo, è bianca cristallizzata; seccata sul $CaCl^2$ comincia a fondere a 145° e finisce di fondere a 160° c.

La soluzione acquosa ha reazione acida; con Fe^2Cl^6 dà precipitato giallo-arancio senza colorazione del liquido; con liquore di Millon intensa colorazione rossa; con acqua di bromo precipitato giallo-canario. Sciolta in SO^4H^2, aggiunta qualche goccia di reattivo di Liebermann, colorazione rosso-aranciata. Sciolta in glicerina ed aggiunto SO^4H^2, colorazione rosso-bruna.

Pare da queste reazioni che detta sostanza sia un acido ossitoluico, di cui il *p*-xilene ne dà 2 e, per meglio decidere di quale si tratti, ho voluto vedere quale cresolo essa fornisce eliminando il carbossile. Distillata la sostanza colla calce, ho avuto un prodotto di odore aromatico e di cresoto, pochissimo solubile nell' acqua a freddo, più solubile a caldo, solubile in etere e cloroformio. Il detto prodotto in soluzione acquosa con Fe^2Cl^6 dà leggiera colorazione tra violetto e bleu-verdognolo; con liquore di Millon intensa

colorazione rossa; con acqua di bromo precipitato giallo. In soluzione cloroformica e con un pezzetto di potassa, riscaldato, colorazione rosso-violacea del pezzetto di potassa e poi anche del liquido. In soluzione acquosa, dopo aggiunta di SO^4H^2, colorazione rosso-ciliegia e poi, con aggiunta di una goccia del reattivo di Liebermann, colorazione rosso-bruna. Dunque evidentemente si tratta dell' *o*-cresolo.

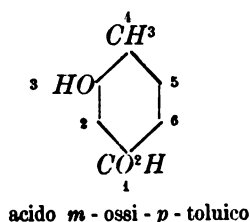
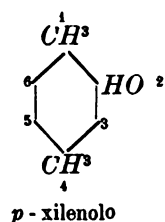
Perciò dei due acidi in quistione è escluso l' *o*-ossi-*p*-toluico, $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\underset{(2)}{OH}.\underset{(4)}{CH^3}$, perchè questo con Fe^2Cl^6 dà colorazione violetta, che la sostanza *B* non dà, e perchè fornisce *m*-cresolo; mentre noi abbiamo ottenuto l' *o*-cresolo. Resta dimostrato quindi che la sostanza *B* sia l'acido *m*-ossi-*p*-toluico, $C^6H^3.\underset{(1)}{CO^2H}.\underset{(3)}{OH}.\underset{(4)}{CH^3}$, riconoscibile dall'altra parte per essere insolubile nel cloroformio, per non dare colorazione con Fe^2Cl^6 e per fornire *o*-cresolo.

Esso acido *m*-ossi-*p*-toluico proviene quindi dal *p*-xilenolo (sostanza *A*) per ossidazione di quel metile, il quale si trova più lontano dall' ossidrile, nel modo seguente esprimibile:

CH^3 (1), HO (2), 3, CH^3 (4), 5, 6

p-xilenolo

CH^3 (4), HO (3), 5, 2, 6, CO^2H (1)

acido *m*-ossi-*p*-toluico

ed è a notare che ciò è quanto avviene nell' organismo, mentre il detto xilenolo, fuso colla potassa, si ossiderebbe in quel metile più vicino all' idrossile per dare l' acido *o*-ossi-*p*-toluico.

Possiamo concludere quindi che il *p*-xilene, penetrato nell'organismo, in parte si trasforma in acido *p*-toluico ed in parte circa $^3/_5$ in *p*-xilenolo e questo poi in gran parte in acido *m*-ossi-*p*-toluico.

Con questi risultamenti io adesso posso risolvere la quistione avanti messa, e mi spiego che se i xileni hanno azione eccitante e paralizzante, mentre secondo la formola C^nH^n dovrebbero avere

solamente quella paralizzante, lo è perchè essi nell' organismo cambiano forma, acquistano l' idrossile e, mediante l' idrogeno di questo, spiegano l' azione eccitante. Simile cosa ho dimostrato per il toluene (v. lav. cit.)

D' altra parte, la trasformazione di essi in acidi toluici, se fosse completa, non ci darebbe alcuna ragione dell'azione eccitante, perchè gli acidi toluici, come gli acidi in generale, non hanno sul sistema nervoso nè l' azione paralizzante, nè specialmente quella eccitante ; ma passano inattivi per l' organismo e sono necessarie enormi dosi per avere da essi l' azione di un acido qualunque.

Ma ora veduto che nell' organismo i xileni, come molti composti con nucleo fenilico, acquistano in parte un idrossile e si trasformano in xilenoli; veduto con nostre esperienze speciali che i xilenoli hanno l' azione dei fenoli in generale e molto simile a quella dei xileni, abbiamo forti ragioni per attribuire l' azione dei xileni ai loro prodotti nascenti nell' organismo, cioè ai xilenoli.

Quindi la contraddizione tra la teoria ed il fatto scompare ; quindi la relazione tra l' azione e la costituzione atomica, come è vista da me, ha vinto un' altra difficoltà. E ripeto ciò che ho detto altre volte, che : quando una sostanza ben determinata nella sua costituzione atomica, ha un' azione diversa da quella prevista dalla teoria, è segno che essa si trasforma nell' organismo in quei prodotti, che l' azione farmacologica stessa prevede e indica. In ciò la Farmacologia può prestare aiuto alla Chimica biologica , ed io trovo argomento per dire che sono nel vero, giacchè l' analisi chimica conferma la previsione.

Il cambiamento dell' azione può dipendere o da trasformazione della sostanza o da alterazioni primarie di qualche parte dell' organismo, le quali producono fenomeni secondarî ed impediscono l' azione regolare nella sostanza. P. e.: le sostanze, le quali alterano rapidamente il sangue, non possono esplicare la loro genuina azione sul sistema nervoso a secondo la loro costituzione atomica, perchè i fatti della discrasia, asfissia, ecc. alterano ed aboliscono le funzioni, su cui la sostanza agisce. In tali casi e spe-

cialmente quando la sostanza ha una evidente azione chimica sui tessuti: si può pretendere di trovare la relazione tra l' azione e la costituzione atomica? Altri fatti, quindi altre leggi vi sono.

I risultamenti avuti in questo lavoro confermano ciò che io ho dimostrato in altri miei lavori precedenti, cioè che l' idrossile fenolico per l' idrogeno ha azione eccitante sul sistema nervoso, donde le convulsioni, la midriasi, le ipersecrezioni, ecc.

Essi inoltre infirmano molto la pretesa legge di C. Bernard, carpita da altri, cioè che ogni sostanza prima eccita e poi paralizza secondo la dose; mentre io trovo per molte sostanze che le due azioni hanno origine diversa, e ciascuna dipende da un dato gruppo atomico o da un elemento differente, sebbene facente parte della stessa molecola.

In fine credo trovare la ragione che il *p*-xilene abbia l' azione eccitante più forte e più lunga, nel fatto che esso fornisce la maggiore quantità di xilenolo. Tra le cause delle differenze di azione dei tre xileni probabilmente ci entra pure la diversa posizione dei gruppi atomici nella molecola, come forse sarà negli altri composti isomerici.

Laboratorio di Farmacologia Sperimentale
della R. Università di Catania.

Catania, Aprile 1892.

Memoria XVIII

Studio petrografico sulle trachiti leucitiche del lago di Bolsena

del prof. L. BUCCA

La presenza della leucite come minerale accessorio nelle trachiti è stata ripetute volte constatata. Accennata per la prima volta dal v. Rath nella trachite della corrente dell' Arso, nell' isola d' Ischia, e più tardi in alcune roccie del monte Cimino, presso Viterbo; fu trovata anche da J. Roth in frammenti di roccie trachitiche impigliate nei tufi dei campi flegrei napolitani e delle isole Vivara e Procida. Anche a me fu dato di constatare la presenza della leucite in molte roccie trachitiche di Capranica e di altre località presso il lago di Vico (1). In questi ultimi tempi essendomi occupato, per conto dell' Ufficio geologico italiano, dello studio petrografico della interessantissima regione vulcanica del lago di Bolsena, ho potuto allargare le osservazioni su queste trachiti leucitiche e trovarvi dei legami con quelle roccie, dove la leucite entra quale elemento essenziale e che, per uniformarmi al linguaggio ordinario, (2) io indicherò col nome di leucitofiri.

Divideremo queste roccie in tre categorie. Nella prima metteremo quelle ad aspetto assolutamente trachitico, dove ad occhio nudo si vede qualche frammento di leucite, (che talora è bianca e

(1) Bollettino del R. Com. geol. Roma 1888 pag. 57.

(2) In un mio studio su Roccamonfina (Boll. del Comitato geologico italiano, Roma 1886) avea adoperato due nomi per quelle roccie trachitiche in cui la leucite entrava come elemento essenziale, cioè: fonolite leucitiche per le roccie a struttura afanitica; e di leucitofiro, per quelle a struttura porfirica. Ora il mio illustre maestro prof. H. Rosenbusch (V. Mikroskop. Physiographie der massigen Gesteine. Stuttgart 1887, pag. 628) ha creduto conveniente lasciare anche per quelle roccie di Roccamonfina la nomenclatura in uso; ma però, ripeto, per uniformità di linguaggio, io non insisto sulla mia proposta.

caolinizzata, contrastando colla freschezza del resto della roccia in cui è racchiusa), e nella massa fondamentale delle quali compare raramente la leucite. In una seconda categoria metteremo quelle, che ci presentano delle sole segregazioni di leucite, come antico elemento, e poche leuciti, formatesi durante il periodo effusivo della roccia, nella massa fondamentale. Infine una terza categoria ci viene rappresentata da roccie talora prive di segregazioni leucitiche, ma sempre ricche di leuciti nella massa fondamentale.

Si noti che in tutte queste roccie trovasi un fondo vetroso incoloro, il quale dovrà sicuramente essere ricco di soda, come ce lo attesta la gelatinizzazione che esse producono sempre quando polverizzate, vengono trattate cogli acidi. Non ostante non mi è stato possibile constatare al microscopio la presenza della nefelina (1). Però è frequente la presenza, in talune di queste roccie, del feldspato plagioclasico nella massa fondamentale. È appunto perciò che ho adottato il nome di leucitofiro e non di fonolite leucitica, quale dovrebbe darsi alle roccie sanidiniche con leucite.

I.

Trachiti leucitiche.

Bagnorea (N.[i] 256 e 283). (2)

Roccia grigio-oscura, d'aspetto trachitico, afanitica, ma per essere minutamente cavernosa riesce ruvida al tatto. Offre qualche cristallo di leucite per lo più bianco, polverulento, caolinizzato. Facendo uso della lente, si scuopre anche qualche più piccolo cristallo di leucite, meglio conservato, non che delle lamelle di mica ne-

(1) W. v. Deecke. (N. Jahrb. f. Min. VI. B. B.) riportando il mio lavoro delle roccie del Viterbese (v. l. cit.) si meraviglia ch'io non vi abbia ricercato e ritrovato la nefelina. Questa osservazione imponeva al recensore di tentare lui la ricerca; cosa che non ha fatto, non ostante avesse il materiale a disposizione; attestando però in modo assoluto la sua esistenza.

(2) La numerazione corrisponde a quella dei campioni conservati nella collezione geologica del R. ufficio geologico in Roma.

ra. — Le cavità della roccia sono schiacciate e disposte generalmente secondo superficie pianeggianti parallele, e allungate sempre nella stessa direzione, ch' è quella secondo cui avvenne il movimento della lava. Questo carattere della roccia spiega chiaramente la facile frattura in lastre, per cui essa viene adoperata principalmente a Roma per basolare i marciapiedi. Talora le cavità cennate non sono visibili ad occhio nudo, anzi spesso neppure al microscopio, la roccia conserva però tuttavia la frattura piana.

Al microscopio la roccia offre la struttura trachitica propriamente detta: cioè presenta una massa fondamentale microlitica e delle segregazioni porfiriche di feldspato, biotite, augite e magnetite. Sorprende, in una roccia a tipo così nettamente trachitico, la presenza di segregazioni di leucite.

Il feldspato è riferibile al sanidino, per lo più in geminati secondo la legge di Carlsbad; generalmente a contorno irregolare, avendo subita profondamente l' azione corrosiva del magma. Però durante il secondo periodo di cristallizzazione della roccia, cioè nel periodo effusivo, quando si individualizzò il feldspato della massa fondamentale, attorno a quelle segregazioni di sanidino si formò un sottile orlo di sostanza limpida feldspatica.

I feldspati della massa fondamentale si sono talvolta ingranditi tanto da costituire ancor essi delle vere segregazioni. Il loro contorno regolare, la mancanza d' un orlo di più recente formazione, la maggiore limpidezza della loro massa, li fanno distinguere subito dalle segregazioni antiche.

La biotite è abbondante. Essa è ripiena di un deposito rossastro, che dal contorno esagonale, e dalle striature che presenta disposte secondo la simmetria esagonale, va riferito all' ematite: e forse anche in parte all' ilmenite. Altra biotite, di formazione più recente troviamo nella massa fondamentale.

L' augite è verde, in segregazioni generalmente piccole, con marcato pleocroismo (verde asparagio, verde foglia secca, giallo pallido). Essa tende a riunirsi in ammassi nei quali è associata la magnetite. Quest' ultima compare anche isolata fra le segregazioni.

La leucite è in frammenti, ora parzialmente, ora totalmente caolinizzati; non presenta inclusioni. La polarizzazione è tanto più debole, quanto più piccoli sono gli individui di leucite.

La massa fondamentale è microlitica, e i microliti, per la mancanza di germinati polisintetici, e per la estinzione generalmente parallela vanno riferiti a sanidino. Vi compaiono anche granuli piccolissimi di augite verde chiarissima e minuti granuli di magnetite. Nel fondo poi si osserva una sostanza vetrosa ricca di granulazioni microfelsitiche. Specialmente con debole ingrandimento è distintissima la microfluttuazione, di questi elementi. Nella massa fondamentale sono notevoli delle laminette rosso brune, fortemente pleocroitiche (da incolore a bruno oscure), riferibili a biotite; ma ad una biotite più pallida e meglio conservata di quella delle segregazioni. Essa è di formazione posteriore.

Monte Panaro pr. Bagnorea (Ni. 275 e 279).

La roccia ha lo stesso aspetto di quella or ora descritta. È sensibilmente più chiara e oltre alle segregazioni di leucite presenta anche qualche segregazione di sanidino, in geminati di Carlsbad e di augite verde, molto oscura.

Al microscopio è anche simile alla precedente, solo che vi predomina la parte feldspatica, tanto nelle segregazioni che nella massa fondamentale, dove i microliti sono più grandi e la microfluttuazione è più accentuata.

Le segregazioni in parte riferibili alla prima generazione e però a contorno irregolare, talora ridotti a dei semplici frammenti sono costituite da sanidino, da augite e biotite. In parte son segregazioni più recenti, a contorno regolare, limpide, spesso associate in gruppi o nuclei: talora raggiungono delle dimensioni maggiori a quei residui delle segregazioni antiche. Il feldspato, tanto quello delle segregazioni, che quello della massa va riferito a sanidino.

L' augite, benchè in cristalli ben conservati, va tutta riferita alle antiche segregazioni. La troviamo infatti inclusa nei soli frammenti degli antichi elementi.

La biotite è solo in parte antica, in parte deve riferirsi agli elementi recenti. La prima è per lo più trasformata in un ammasso di granuli di magnetite e di augite, che solo per la forma, ricordano la loro origine; non di rado però conservano nell' interno qualche frammento del minerale primitivo. La biotite recente è in forma di squamette, e talora tanto grandi quanto le segregazioni antiche. È bruna, discretamente pleocroitica e non presenta inclusioni.

La massa fondamentale è costituita da microliti riferibili a sanidino e da pochissimi granuli di augite verde chiara. Granuli di magnetite sono discretamente abbondanti nella massa, ma non raggiungono mai tali dimenzioni da potersi chiamare segregazioni.

Di leucite, oltre a quella visibile ad occhio nudo, non se ne osserva altra al microscopio.

Acquapendente (N.i 197 e 235). Sopano pr. Acquapendente (N. 188).

Roccia grigio cenere, chiara, compatta, scheggiosa, con molte segregazioni di leucite, discretamente conservata : rare segregazioni di augite nera. Accanto alla leucite, talora anche dentro di essa si osservano degli aggregati bianchi feldspatici, minutamente granulari, che spesso seguono lo stesso contorno della leucite, come accenno a pseudomorfosi.

Al microscopio la roccia si mostra a struttura trachitica propriamente detta. Vi si notano segregazioni di feldspato, di leucite, augite, magnetite e biotite.

Il feldspato è in parte ortoclasico, in parte plagioclasico. Il primo è in cristalli isolati, più spesso però in frammenti di cristallo, arrotondati dall' azione del magma, e rivestiti posteriormente da un sottile orlo chiaro di sostanza feldspatica, che ha la stessa estinzione, ossia orientazione cristallografica, dell' individuo principale. Altre volte il sanidino presenta una struttura concentrica con leggieri variazioni di estinzione.

Alcune volte compaiono i diversi frammenti di uno stesso indi-

viduo di feldspato addossati attorno ad un ammasso microlitico, che con tutta probabilità risulta dal disfacimento di quelli.

In più piccole segregazioni compare il feldspato plagioclase, meglio conservato. Dagli angoli d'estinzione (da 16° a 20° tra lamelle geminate) si arguisce dover essere dei più acidi. Anche il plagioclase presenta talvolta una struttura zonale, distinguibile tra i nicol incrociati, per leggiera variazione d' estinzione tra le zone successive.

Il feldspato in genere, ma a preferenza il plagioclase tende a formare delle concentrazioni associandosi a qualche elemento antico, come ad esempio l' augite.

Alcuni individui di feldspato che a luce naturale sembrano semplici, tra i nicol incrociati si risolvono in un fitto aggregato microlitico simile alla massa fondamentale.

La leucite in queste roccie compare ora in frammenti irregolari altre volte in piccoli individui appena abbozzati, vera leucite incipiente, di cui avremo occasione di riparlare appresso. Infine talora degli individui che a luce naturale sembrano di semplice leucite, tra i nicol incrociati si risolvono in un fitto aggregato di microliti feldspatici; una vera pseudomorfisi, che non di rado conserva nell' interno qualche frammento di leucite inalterata.

In queste roccie è notevole la presenza dell' haüyna, a contorno poliedrico distinto, a colorazione celeste, molto più carica verso l' orlo. Essa è ora libera, altravolta racchiusa dalla leucite; o anche dall' augite.

L' augite raramente presenta il contorno intatto, è per lo più in granuli o frammenti di cristallo. Ha una tinta verde oscura, fortemente pleocroitica (giallo verdastro, verde oliva, verde asparagio); e presenta una struttura zonale abbastanza distinta. Verso il contorno tende a sbrandellarsi in granuli, fornendo del materiale per la massa fondamentale. Essa include spessissimo magnetite, e talora anche l' haüyna.

La magnetite è talora a contorno poligonale; ma più generalmente in granuli arrotondati. Difficilmente sola; per lo più associata all' augite; più raramente alle segregazioni di feldspato.

La biotite sembra mancare: non mancano però quei fitti agglomeramenti di granelli di magnetite e di augite che nascono dalla decomposizione di essa. Anzi talora si osserva qualche brandello di biotite nell' interno di tali associazioni, che più avvalora l' ipotesi della loro origine.

La massa fondamentale è microlitica, e formata principalmente da feldspato. Anche a luce naturale ma meglio a luce polarizzata si osserva in mezzo ai microliti feldspatici dei granuli per lo più arrotondati, più raramente poligonali, incolori ancor essi, isotropi, che si fanno sospettare per leucite. Granuli di augite e di magnatite s' intercalano ai microliti feldspatici.

Acquapendente (N. 269) Casale Gallicella ad Est di Acquapendente. (N. 260).

Sono roccie analoghe alle precedenti: però presentano delle segregazioni più piccole di leucite ma più numerose. Qua e là anche segregazioni di feldspato, di augite e di biotite.

Al microscopio riproducono tutti i caratteri dati per le roccie precedenti tanto per la massa fondamentale che per le piccole leuciti che si riscontrano in essa. È degno di nota quì osservare le concentrazioni di microliti feldspatici attorno ai granuli di leucite e penetranti talora nell' interno di essa: e in generale tanto più considerevoli quanto più esiguo è il granulo di leucite rimasto, dimostrandoci chiaramente l' intima correlazione tra questi due minerali.

In queste roccie sono anche degni di nota delle concentrazioni di granuli di magnetite e augite, formanti delle macchie verdastre, mentre d'altro canto manca assolutamente la biotite, da cui si originarono.

È notevole invece la presenza di cristallini o granuli più o meno arrotondati di titanite rosea, leggermente pleocroitica (da rosea a giallo chiaro), a forte refrangenza e marcata birefrangenza.

Fosso Rocchetta, sotto monte della Pieve (N. 255).

Questa roccia è un pò giallastra o rossastra, perchè impregnata da limonite. Presenta molte segregazioni di leucite bianca, caolinizzata. Laddove la roccia non è macchiata dalla limonite, essa presenta una tinta grigio-chiara come le precedenti.

Al microscopio rassomiglia alle rocce precedenti, solo che molti cristalli e la stessa massa fondamentale presentano una colorazione rossastra, dovuta alla compenetrazione della limonite. La leucite delle segregazioni è molto caolinizzata, ma appunto perciò più nettamente vi si stacca il feldspato formatosi attorno o dentro ad essa. Anche nella massa fondamentale compaiono delle leuciti. Non mi fu dato ritrovarvi nè biotite, nè titanite.

II.

Trachiti leucitiche che passono a leucitofiri.

Presso Casal Collina. Strada di Pitigliano (N. 277).

Roccia grigia piuttosto chiara. In parte costituita da una massa compatta, colla quale s'intercala una parte scoriacea, piuttosto verdastra e che rende la roccia molto fragile e in certi punti proprio friabile. Presenta delle segregazioni di leucite bianca caolinizzata, e nella massa di sanidino, biotite ed augite.

Al microscopio si scorgono delle segregazioni di sanidino, in cristalli o frammenti di cristallo. Poca augite, verde e fortemente pleocritico (verde oliva, verde asparagio, giallo-chiaro). Pochissima biotite, talora inclusa nelle segregazioni di feldspato.

La massa fondamentale è minutamente granulare, con parti più oscure dove dominano i granuli di augite e di magnetite, e parti più chiare dove domina il feldspato. In questa massa sono sparse quà e là delle massarelle incolore, isotrope che si fanno sospettare per leucite. Non mi fu possibile ritrovarvi la titanite.

Poggio Evangelista. Latera (N. 224).

Roccia perfettamente analoga alla precedente. Al microscopio mostra una struttura identica, solo che la biotite vi è più frequente e riferibile a due generazioni, ossia una più antica, a guisa di segregazioni e un'altra più recente e più conservata nella massa fondamentale.

Fosso della Scopia. Gradoli (N. 89).

Roccia simile alle precedenti, ma più scoriacea, in certi punti quasi pomicea.

Al microscopio presenta solo delle grosse segregazioni di augite, spesso a struttura zonata con zone a tinta verde più o meno carica; talora con un nucleo quasi perfettamente incoloro.

La massa fondamentale ricchissima di granulazioni di augite, in alcune parti è più oscura, per la presenza e abbondanza di granuli di magnetite. Queste due parti determinano una certa fluttuazione distinta nella massa.

Casal Sconfitta. Fosso Malvoneta (N. 221).

Roccia piuttosto compatta, grigio-oscura, con segregazioni ben conservate di leucite, di augite e anche di sanidino. In questa roccia sono frequenti delle concentrazioni di augite, formanti delle macchie oscure. Queste macchie presentano talora nell'interno un nucleo vetroso scoriaceo oppure un frammento di feldspato.

Latera (N. 192). Rio del Marabo (N. 192 bis).

Sono roccie simili alle precedenti, solo che la massa vi è più compatta: del resto presentano le stesse segregazioni di leuciti, augite, e sanidino. La biotite compare raramente, ma vi è invece rappresentata dai soliti ammassi di granuli di magnetite ed augite. Si

nota una certa fluttuazione nella massa fondamentale. Vi è infine visibile la tinanite in granuli, talora racchiusa dalle segregazioni antiche di feldspato. Inoltre nella massa si notano quà e là delle piccole leuciti appena formate, che non agiscono assolutamente sulla luce polarizzata.

Fosso Fontanone (N. 263).

Roccia grigia-oscura, a massa compatta, afanitica, veramente fonolitica. Rarissime le segregazioni di leucite, associata sempre al sanidino bianchissimo e all' augite.

Al microscopio ci mostra delle segregazioni di sanidino e delle altre più conservate e più recenti di plagioclase. I feldspati, specialmente il sanidino, per lo più ridotto in piccoli frammenti, sono contornati da un sottile orlo di sostanza feldspatica di più recente formazione.

Nella massa sono notevoli delle piccole leuciti che talora raggiungono delle dimenzioni abbastanza notevoli da fare distinguere qualche accenno d' interferenza.

È anche da notare che parte del feldspato microlitico della massa fondamentale di questa roccia deve riferirsi, per la sua estinzione marcatamente obligua, al plagioclase: e quindi la roccia ci fornisce un esempio di collegamento colle tefriti leucitiche.

III.

Leucitofiri.

Parte N-O di Monte Calveglia (Latera) (N. 102).

Massa grigia, leggermente tendente al verdastro, con segregazioni di leucite, generalmente ben conservata, e di sanidino. Quà e là la roccia presenta delle macchie verdi oscure, costituite da concentrazioni di augite. È degna di nota l' associazione di cristal-

lini bianchi di sanidino e leucite. Talvolta la roccia è minutamente granulare, quasi terrosa e friabile.

Al microscopio compaiono poche segregazioni di sanidino in frammenti irregolari e di leucite. La massa fondamentale è minutamente granulare, con predominio di massarelle subcircolari di leucite, granuli di augite, talvolta concentrati a forma di macchie , e infine discreta abbondanza di granelli di magnetite.

In questa roccia è notevole la formazione di leucite a spese del sanidino : infatti nell' orlo dei frammenti di questo minerale si osserva come una infiltrazione della massa fondamentale per via di vene e venuzze. A misura che noi ci allontaniamo dall' interno del sanidino , diminuisce l' intensità nella birefrangenza e più nettamente si delineano i contorni quasi circolari di piccole leuciti tanto abbondanti nella massa fondamentale. Possiamo seguire in questo modo tutto il processo di rifusione dcl sanidino e di formazione a sue spese della leucite. Anche dei cristalli di sanidino si formarono nel periodo effusivo della roccia, sono però più conservati e si distinguono dai più antichi , perchè non racchiudono mai nell' interno frammenti di altri minerali.

L' augite delle grosse segregazioni è a contorno irregolare, poco pleocroitica, benchè verde oscura, quella della massa è di color più chiaro e molto nettamente pleocroitica (giallo-arancio , verde , verde cupo) ; essa forma spesso dei nuclei associandosi alla magnetite.

Due minerali richiamano particolarmente la nostra attenzione: la biotite, in sottilissime lamelle, di origine posteriore agli altri elementi e la titanite in granuli irregolari , color rosa , a forte refrazione e a vivi colori d' interferenza.

Poggio Pilato (Valentano) (N. 231).

Roccia grigia piuttosto chiara, con segregazioni di grossi cristalli e frammenti di cristallo di leucite, biancastra, un poco caolinizzata. Nella massa sono visibili delle piccole segregazioni nere, splenden-

ti di augite e altre bianche, splendentissime di feldspato vitreo.

Al microscopio si scorgono segregazioni di leucite, feldspato (ortoclasico e plagioclasico), augite, biotite e magnetite, sopra una massa fondamentale minutamente granulare costituita da piccolissime leuciti, rotondeggianti, circondati da minuta granulazione oscura di augite e magnetite; a di più un fondo vetroso incoloro.

La leucite delle grandi segregazioni, quella che si vede anche ad occhio nudo, non presenta inclusioni di altri minerali, ma dà tra i nicol incrociati le linee caratteristiche della sua struttura polisintetica. Il feldspato è principalmente sanidino in geminati di Carlsbad, in parte anche plagioclase: sempre però arrotondato agli angoli, per l'azione corrodente del magma. Qualche volta questo feldspato forma il fondo della roccia, e su di esso spiccano, specialmente guardando a luce polarizzata, un gran numero di piccole leuciti della massa (1), e i granelli di augite. La spiegazione di queste inclusioni la troviamo nella roccia descritta precedentemente; è la rifusione del feldspato operata dal magma, che nel consolidarsi dà luogo, a causa della sua composizione, a della leucite.

L'augite è verde oliva, pochissimo pleocroitica, a contorno spesso ben conservato, talvolta anche corroso. In questa roccia è notevole l'associazione dell'anfibolo all'augite. L'anfibolo è fortemente pleocroitico (da verde foglia secca a bruno); e siccome l'associazione coll'augite è regolare, cioè i due minerali sono orientati parallelamente, così spicca meglio il contrasto nel pleocroismo e nell'estinzione.

La biotite è contornata da un forte orlo nerastro formato da magnetite ed augite talvolta tanto spesso da non lasciare alcuna traccia della preesistente biotite. È notevole come spesso i granelli di magnetite si trovino a preferenza alla parte esterna; l'augite invece alla parte interna. Altra biotite si osserva nella roccia, molto più oscura, ma ben conservata, in lamelle più piccole, senza orlo oscu-

(1) Fenomeno analogo è frequentissimo nelle leucititi del Monte Artemisio, del gruppo dei monti Albani presso Roma.

ro; essa è riferibile ad una formazione posteriore , anzi è tra gli elementi ultimi formati.

Infine nel vetro incoloro della massa fondamentale , con forte ingrandimento non è difficile riconoscere la presenza di aciculi sottilissimi di feldspato plagioclase.

Costa dei Preti. pr. Piano di Repe (Latera) (105).

Roccia grigio-oscura, molto scoriacea; molto ricca di segregazione di cristalli o frammenti di cristallo di leucite: ben conservata. Nella massa vi si notano liste lucenti di feldspato sanidino, piccole segregazioni nere di augite. La roccia presenta altresì delle macchie oscure dovute a concentrazioni di augite.

Al microscopio questa roccia presenta una composizione mineralogica e una struttura molto analoga alle due precedenti. Solo che i granuli di titanite molto più frequenti , spiccano nettamente nella sua massa; e che le segregazioni d'augite sono più frequenti.

In altri campioni provenienti sempre dal cratere di Latera , la titanite compare anche racchiusa dalle segregazioni di feldspato e di augite , dimostrando la sua anteriorità a tutti gli elementi della roccia.

In questa breve rassegna di roccie leucitiche, abbiamo potuto notare la presenza della titanite, quale elemento antico, anzi preesistente alla formazione delle segregazioni del 1° periodo di consolidazione. Essa ci rappresenta l'unica traccia dell'antichissima roccia, a spese della quale sono state formate le presenti roccie leucitiche.

L' osservazione ci fa poi constatare che le antiche segregazioni tendono a disfarsi, dando origine ad elementi della massa. La biotite antica si riduce spesso ad un ammasso di granuli di augite e di magnetite; e più tardi della biotite di più recente formazione compare nella massa fondamentale. Il feldspato e l'augite delle antiche segregazioni si dissolvono in granuli e microliti, che si diffondono nel fondo recente della roccia.

La relazione tra il sanidino, elemento potassico acido, e la leucite, elemento potassico basico, è spiegata colla esistenza di un magma trachitico, nel quale impigliossi la leucite. Questa, da un lato fattasi più acida diede luogo a dei microliti feldspatici: d'altro canto rendendo più basico il magma della roccia, determinò la comparsa della leucite nella massa fondamentale.

Chiameremo elemento accessorio la leucite soltanto quando vi compare in piccola proporzione fra gli elementi antichi; e diremo allora la roccia *trachite leucitica.* Ma subito che vi abbonderà questo elemento l'osserveremo anche nella massa, e dovremo considerarlo come elemento essenziale, e la roccia dovremo chiamarla *leucitofiro.* Ma sarà la distinzione più nelle parole che nella sostanza.

Tutto questo insieme di fenomeni ci avverte di dovere considerare una roccia non già come qualche cosa di fisso e di immutabile attraverso il tempo, ma come uno dei tanti soggetti della geologia, dove tutto cammina e si trasforma, compiendo inesorabilmente i destini dell'evoluzione.

Memoria XIX.

Ancora dell'età del granito di monte Capanne (isola d'Elba)

del prof. L. BUCCA

In una mia nota sull' età del granito di monte Capanne (isola d' Elba) (1), m' industriai di dimostrare come fosse erroneo il suo riferimento all' epoca terziaria; risultando questa mia convinzione da un mese di osservazioni sull' interessantissima isola tirrenica. Il distinto geologo ingegnere Lotti, il più strenuo sostenitore attuale dell' idea del Savi (2) e al quale erano spesso dirette le mie osservazioni, ha replicato (3), più che mai entusiasmato della sua convinzione. Ora sento il dovere di rispondergli, solo dolente di non potere aggiungere altre osservazioni di fatto, ma costretto a limitarmi alla discussione delle argomentazioni teoretiche.

Il ritardo di questa mia nota non è del tutto casuale, perchè io opino che la critica scientifica debba essere fredda e scevra di quegli scatti nervosi di risentimento personale, e che essa debba rifuggire da quella nervosità delle antiche scuole filosofiche, riducendola alla trattazione del tema per sè stesso, senza idea preconcetta.

Il riferimento al terziario del granito di monte Capanne è tutt'altro che concordemente e irrefragabilmente accettato da tutti i geologi italiani e stranieri, come asserisce l' ingegnere Lotti. Molti geologi italiani hanno taciuto su questa quistione, perchè credevano che coll' annessione politica della Toscana al rimanente d' Italia, fosse scomparsa anche una speciale geologia toscana. L'ipotesi del Savi rimase pei suoi colleghi e discepoli, che noi vogliamo sintetiz-

(1) Rend. dell' Acc. d. Lincei. Roma 1891.—Giornale di Sc. natur. ed econom. vol. XXI Palermo 1892.

(2) Furono il Savi e l' Hoffmann che riferirono pei primi il granito dell' isola d'Elba al terziario, inglobandovi anche quello della parte orientale, oramai riconosciuto presiluriano.

(3) Boll. d. R. Com. geolog. 1891, fas. 4°, venuto alla luce solo nel 1892.

zare col nome di scuola Savi, come un testamento scientifico, da accettarsi e propugnarsi ad oltranza. Ma pur troppo anche nella schiera dei valentissimi geologi toscani vediamo ora il prof. C. Destefani di Firenze dichiararsi contrario, non ostante altra volta vi fosse favorevole (1): e a ciò è prevenuto l' illustre geologo, non per buttar giù una osservazione gratuita, come crede il Lotti, ma dopo numerose osservazioni fatte principalmente nell' isola di Sardegna.

" Se il monte Capanne, a somiglianza della prossima isola del Giglio, non mostrasse sulle acque del tirreno che la sola roccia granitica, non esisterebbe una quistione sulla età di questa, chè da lungo tempo sarebbe riferita ai graniti antichi. „ Troncando a questo punto questa mia asserzione (l. cit. pag. 270 (2)), come fa il Lotti, gli dà piena ragione di dire " che nessuno sarebbe autorizzato a ritenere antica una roccia, unicamente perchè mancano argomenti per ritenerla più giovane. „ Ma pur troppo gli argomenti non mancano, ed io nella mia nota li riportavo. Ma non conta per nulla la perfetta somiglianza del granito elbano coi graniti della Corsica, della Sardegna e delle Alpi, dai quali talvolta è impossibile distinguerlo? O che veramente per ogni chilometro quadrato di superficie terrestre bisogna creare una geologia a parte?

Però secondo il Lotti, una prova dell' età terziaria del granito elbano, bisogna trovarla nell'analogo di Gavorrano, il quale (3) " sebbene non venga direttamente in contatto colle roccie eoceniche, è " nondimeno manifestamente posteriore ad esse. Infatti il granito " forma quì un grosso dicco nelle roccie liassiche alquanto mo- " dificate al contatto, sopra le quali succedono, nel lato Ovest del " dicco, gli strati eocenici sollevati e contorti, mentre il filone grani- " tico non presenta alcun disturbo nel suo andamento quasi ver-

(1) Cenni preliminari sui terreni cristallini e paleozoici della Sardegna (Rend. dell' Acc. d. Lincei. Roma 1891).

(2) Nel riportare queste parole della mia nota, l'ing. Lotti dà la pag. 270 dei Rend. dell' Acc. d. Lincei, dov' esse si trovano: però ho creduto necessario far notare al benevolo lettore che la mia nota non consta che di sole 7 pagine. Poco davvero; a tale laconismo ha però provveduto egli rispondendo solo ad alcune delle mie considerazioni, spendendovi 12 pagine.

(3) Lotti. Descrizione geologica dell' isola d' Elba. Roma 1886, pag. 178.

" ticale. Ciò non sarebbe avvenuto se fosse stato anteriore al ripie-
" gamento posteocenico. „

Pare a me che tale asserzione lasci tutt'altro che convinti della posteriorità del granito di Govorrano agli scisti dell'eocene superiore. Pur troppo sono questi frequentissimamente sconvolti senza sospetto di vicini o lontani filoni granitici. D'altro canto, ragionando in questo modo, si dovrebbero di molto ringiovanire i graniti della Corsica, della Sardegna, delle Alpi, della Calabria, ecc.

Dal fatto che il Dalmer (1) non abbia trovato nei preparati del granito di Botro ai Marmi, presso Campiglia marittima, nessuno di quei segni caratteristici delle roccie che hanno subito forti pressioni (come feldspati e quarzi schiacciati e frantumati, quali appariscono frequentemente nei graniti delle Alpi, formatisi prima del corrugamento principale della catena), parmi troppo precipitata la deduzione dell'ing. Lotti che " tali fenomeni non potrebbero mancare se il gra-
" nito di Campiglia marittima fosse anteriore all' eocene, di cui
" gli strati sono in questi dintorni fortemente sollevati e contorti. „

Pur troppo non mancano graniti alpini privi di qualsiasi accenno di fenomeni di pressione; e del resto sarebbe un serio imbarazzo per il petrografo se solo da questo carattere dovesse dedurre l' età di una roccia.

Una delle prove dell' età posteocenica del granito di monte Capanne, è stata data dal Cocchi (2), il quale indicò dei filoni di granito attraverso i calcari alberesi e agli scisti galestrini, alterandoli al suo contatto e includendone i frammenti. Ma come ebbi ad osservare nella mia nota, non fu possibile nè all' ingegnere Lotti, nè a me stesso di potere constatare la presenza di questi filoni.

Il Lotti (3) non per questo esclude in modo assoluto che le formazioni eoceniche siano state interessate, come le altre più antiche, dalle azioni modificatrici del granito. A sostegno di questa

(1) V. Lotti. Le roccie eruttive feldspatiche dei dintorni di Campiglia marittima Boll. d. Comm. geol. Roma 1887, pag. 24.

(2) Descr. geol. dell' isola d' Elba. Mem. del Comitato geol. Roma 1871.

(3) Descr. geol. dell' isola d' Elba. Roma 1886 pag. 56.

asserzione cita il Dalmer (4), il quale riconobbe e studiò presso Fetovaia, nel monte Capanne, le alterazioni sofferte da queste roccie eoceniche al contatto colla massa granitica. Esaminiamo però un poco come il Dalmer venne a queste conclusioni: Egli ebbe a risalire la vallecola formata dal promontorio di Fetovaia colla cupola del monte Capanne, passando dal macigno al limite del granito. Pria di raggiungere questo, al macigno veniva rimpiazzata una roccia scistosa, anche oscura e finamente granulare, ma molto più dura e che non faceva effervescenza cogli acidi, ossia non conteneva più carbonati.

Questa roccia, dice il Dalmer, trovasi dapertutto in alto del monte, ma a preferenza al limite del granito. Vennegli allora il sospetto ch'essa altro non fosse che macigno metamorfizzato dall'azione del granito: e a confortare la sua supposizione si servì dell' analisi chimica, la quale per diversi campioni diede un contenuto in calce variabile, ora 3, 5 %, ora 6, 8 % sino a 9, 3 %. Concluse perciò che il primitivo carbonato di calce (macigno), per metamorfismo si fosse trasformato in silicato. Di un campione, più prossimo al limite col granito, diede la seguente composizione:

53, 31 $S_i O_2$; 29, 44 $Al_2 O_3$ e $Fe_2 O_3$; 3, 52 $Ca O$ 0, 61 Mgo; 5, 35 $K_2 O$; 4, 11 $Na_2 O$ e 2, 49 $H_2 O$ = Totale 98, 83.

Esservi 9, 46 % di alcali, dovea sorprendere lo stesso Dalmer! Però egli se la cava attribuendolo ad influenza chimica del granito. Al microscopio scoprì in questa roccia delle numerose scagliette di mica oscura, da lui attribuite ad azione simile alla trasformazione degli argilloscisti in micascisti al contatto col granito.

Ma perchè il Dalmer non si sorprese della mancanza di minerali di contatto (granato, epidoto, wollastonite, ecc.) tanto comuni in questi casi ? Se egli volea seriamente dimostrare che la roccia, di cui ha dato l'analisi, provenisse dal metamorfismo del macigno, a parer mio, avrebbe dovuto ricercare e studiare degli esem-

(1) Die geol. Verhältnesse der Insel Elba. Zeitz. d. Naturwiss. Halle 1884 pag. 273.

plari che rappresentassero gli stadii intermedii. Quella sola sarebbe stata la prova convincente, perchè colle conclusioni tratte dalla sola dialettica, non è mai impossibile fare derivare una roccia da un' altra completamente differente.

L' avere p. e. constatata nello scisto la presenza della mica oscura non ha alcuna importanza, sino a che non si dimostra che a partire da un certo punto questa mica comparisca, e poi vada sviluppandosi e accrescendosi coll' approssimarsi al granito.

Capisco che queste deduzioni troppo precipitate sono causate dalla lontananza del luogo di esplorazione; ma appunto perciò il Lotti avrebbe dovuto fare a meno di servirsene a sostegno della sua ipotesi (1). Son sicuro che all' occhio penetrante del Lotti non sarebbe sfuggito un tale passaggio dal macigno agli scisti di monte Capanne, se è tanto semplice a dimostrare, come pare al Dalmer.

Dunque sino a che uno studio sistematico non tenda a dimostrare chiaramente il metamorfismo del macigno in quella roccia scistosa, a me pare cosa più savia, ritenere questa come uno dei tanti scisti che si trovano attorno al monte Capanne, i quali dal Lotti vennero indicati col nome di roccie metamorfiche di monte Capanne, e nei quali nessuno ha mai posto in dubbio la presenza di filoni granitici.

Ma a che epoca debbono riferirsi queste roccie metamorfiche di monte Capanne? Il Lotti (2) dice essere questo uno degli argomenti più oscuri per la geologia dell' isola d' Elba. Non disconosce

---

(1) Nell'ultima recenzione il Lotti (pag. 8) si crede in dovere di avvertire che il Dalmer passò tre mesi nell' isola d' Elba, occupato principalmente nello studio delle roccie feldspatiche; e ch' egli poi impiegò nove mesi nello studio dell' isola e del suo rilevamento geologico alla scala di $^{1}/_{10000}$. Certamente la necessità di questi dati statistici è sentita per condannare di precipitazione le mie asserzioni, basate sopra un semplice mese di osservazioni sull' isola. Ora scopo della mia visita non era nè la compilazione di una grande monografia, nè il tracciamento di una carta geologica, a quali compiti rispondevano più che sufficientemente i lavori pregiatissimi del Lotti; ma era soltanto di persuadermi se realmente questo scoglio granitico di monte Capanne dovesse rappresentare un' eccezione alla geologia del continente. E a convincermi del contrario non solo bastò quel mese; ma mi restò tempo per potere studiare molte altre cose interessantissime dell' isola.

(2) Desc. d. isol. d' Elba pag. 52.

però che da esse traspare quà e là molta anologia con roccie antiche della Sardegna, della Corsica, della Gorgonia ed anche della parte orientale dell' Elba. In certi punti direttamente a contatto col granito sono gneis a grana fina o media, micascisti gneisici e scisti quarzitici che devono ritenersi, con molta probabilità, corrispondenti a quelli presiluriani della parte orientale. Altrettanto dicasi per alcuni calcari e cipollini, non che per la presenza di scisti macchietati (Knotenschiefer) del tutto simili a quelli della parte orientale dell' isola, della Corsica e della Gorgonia. Per queste roccie cristalline il Lotti crede sufficientemente dimostrata la loro epoca terziaria, dicendo (1) che " non può invocarsi in appoggio " della loro antichità l' analogia con roccie siluriane o cambriane, " pure metamorfiche, al contatto di masse granitiche; poichè le " stesse azioni modificatrici sviluppatesi nella formazione del gra- " nito poteano produrre uguali risultati su roccie paleozoiche e su " roccie più giovani. „ Ora il considerare come roccie metamorfiche arcaiche gli scisti cristallini, è sempre una delle tante ipotesi ammessa in geologia per spiegarne la loro formazione; ma trasportare, senza alcun appoggio positivo, questa ipotesi al paleozoico, al mesozoico e sino al terziario, credo che per lo meno sia poco prudente. Tale sistema generalizzato porterebbe alla più completa anarchia in geologia.

Il Lotti non contento delle moltissime analogie con le roccie della parte orientale dell' isola, e non curando questa volta le conclusioni del Dalmer (2), va a trovare una lontana rassomiglianza con roccie del monte Pisano e delle Alpi apuane, per riferirle come queste, benchè con molta incertezza, al lias superiore.

Tutte queste deduzioni forzate sono pur troppo causate dal preconcetto di ritenere assolutamente per terziario il granito di monte Capanne. Ogni osservazione che possa parlare chiaramente dell' antichità di questo granito, è messa in dubbio e però o scar-

(1) Descr. dell' isola d' Elba pag. 52.

(2) Il Dalmer stesso, che per quello che avea creduto dimostrare, potea ritenere giovani questi scisti, li considera invece arcaici. V. l. cit. pag. 277.

tata o considerata di poca importanza. Ogni osservazione che lasci il dubbio su quest' età del granito, è messa su come prova sicura della giovinezza di esso. Poi affinchè queste prove, abbastanza deboli, possano reggersi, si fanno appoggiare l' una sull' altra. Naturalmente se ne casca una le altre le tengon dietro.

E che sia sempre questo il metodo tenuto dal Lotti, appare chiaramente dall'altro sostegno che ha voluto dare all' ipotesi dell'età terziaria del granito. Sembravagli avere prove chiare non solo di fenomeni di contatto, ma di inclusioni di frammenti di rocce eoceniche nel porfido quarzifero, nella parte centrale dell' isola. Non c'era che collegare questa roccia col granito, per avere un'altra prova della post-eocenità del granito. Del resto il Savi, il Burat, il Mantovani non avevano considerato il granito e le roccie porfiriche come modalità di unica massa eruttiva ?

Se ciò fosse vero, dicevo nella mia nota, ogni qualvolta il porfido e il granito o il porfido e l'eurite vengono a contatto, dovrebbesi avere un passaggio graduale fra le due roccie; viceversa, come riconosce lo stesso Lotti, sempre netto è il limite delle due roccie che vengono a contatto. E che questa affermazione non sia, come egli asserisce nell'ultima recensione, non accettabile nè in geologia, nè in petrografia, lo provano le sue stesse parole (1) : " Questi
" quattro tipi principali di roccie feldspatiche, granito normale,
" granito tormalinifero, porfido quarzifero ed eurite, sono fra loro
" collegati da forme di passaggio. Così abbiamo un *granito porfi-*
" *roide,* che altro non è se non che il granito tipico con grossi
" cristalli di ortosio geminati secondo la legge di Carlsbad; un *gra-*
" *nito porfirico* costituito da una massa minutamente cristallina, for-
" mata dagli elementi stessi del granito normale con cristalli me-
" galoscopici (2) porfiricamente disseminati. Di questo granito por-
" firico si hanno numerose varietà che distinguonsi fra loro più
" specialmente per le dimensioni degli elementi della massa fonda-
" mentale, tanto che si può stabilire un completo passaggio dal

(1) Descr. d. isol. d'Elba. pag. 140.

(2) Per indicare segregazioni cristalline di dimensioni molto considerevoli.

" granito tipico al porfido quarzifero tipico. Anche dalla eurite a
" nuclei tormaliniferi, strettamente associata ai porfidi, si fa pas-
" saggio, per mezzo di *varietà granulitiche* con tormalina unifor-
" memente distribuita, al granito tormalinifero di grana minuta che
" forma più frequentemente le apofisi del granito normale delle
" roccie di contatto. "

Da queste parole traspare nettamente nel Lotti il desiderio di potere stabilire un graduale passaggio, solo che questo da lui indicato non è un vero passaggio, ma un ravvicinamento di tipi differenti di roccie, le quali appunto perchè situate a distanza e perciò senza alcuna correlazione, non possono stabilire alcuna prova di passaggio. Però il Lotti dice (1): " dovendo variare le condi-
" zioni in cui si effettua il consolidamento di un magma per otte-
" nere strutture diverse, queste difficilmente potranno passare l'una
" nell' altra in un medesimo ambiente di cristallizzazione. " E altrove (2): " Queste roccie compenetrandosi a vicenda, non può
" stabilirsi una serie cronologica, ossia una successione nella loro
" formazione. Così mentre il granito porfirico trovasi in filoni o
" massi filoniformi nel granito normale, vi si trova anche in sfe-
" roidi, che evidentemente dovettero consolidarsi o al tempo stesso
" o prima della massa includente. "

Un tale esempio ci vien fornito dal Lotti (3). Trattasi di un elissoide di porfido racchiuso nel granito e racchiudente alla sua volta due frammenti l' uno di eurite, l' altro di granito tormalinifero. E qui certo non si può parlare nè di passaggio graduale, come nel filone del Bode nell' Harz, citato dal Lotti; nè tanto meno dell' ipotesi emessa dal Lotti stesso (4), che la porzione già consolidata di magma, sia stata attraversata da altra porzione dello stesso magma, che trovando allora condizioni diverse, potè consolidarsi come porfido. Pria di tutto perchè trattasi di elissoide

(1) Ultima recensione pag. 6.
(2) Descr. d. is. d'Elba, pag. 181.
(3) Descr. pag. 167 fig. 44.
(4) Rec. pag. 7.

e non di filone: e poi non spiegherebbe la presenza di quei due frammenti di eurite e di granito tormalinifero, i quali non hanno ciascuno un diametro maggiore di 10 cm. Seguita però il Lotti: " Si " hanno poi esempi di una stessa spaccatura ripiena contempora- " neamente di porfido quarzifero e di granito normale ed anche " di quest'ultimo e di granito tormalinifero, presentando sempre " le due varietà un limite netto. „ Anche qui bisognerebbe avanzare le suesposte obbiezioni. Infine, seguita il Lotti: " Si osserva- " no inoltre vene di granito tormalinifero a grossi elementi nel " porfido più caratteristico. „ Qui certamente sente egli alludere ai filoncelli di granito tormalinifero da lui descritti (1) al Crine di Serra, sopra Marciana-Castello " con geodi, ove sono meglio svi- " luppati i cristalli di feldspato, quarzo, lepidolite e tormalina. „ Ma ecco come egli descrive questo porfido dei più caratteristici: " La roccia porfirica ha quì un aspetto peculiare essendo formata " da una massa fondamentale microgranulitica, con aggruppamenti " lamellari di mica bruna disposti in serie fra loro parallele e on- " dulate, la quale cosa conferisce alla roccia un aspetto gneisico " o fluidale. „

E perchè possa passare per vero porfido, il Lotti più avanti aggiunge: " Questo porfido gneisiforme, non può scindersi da " quello ordinario, cui fa passaggio gradatamente a pochi metri " di distanza, come è facile persuadersene percorrendo la via da " Marciana-Castello al Cimitero. „

Ma pare allora che trattisi di un porfido abbastanza problematico, sul quale, pur di offendere le suscettibilità della petrografia e della geologia, non avrei certamente basato le mie ipotesi. E sino a prova contraria, io credo più naturale considerare granito e porfido quarzifero, come roccie completamente indipendenti, e ritenere col Dalmer, che il porfido sia posteriore al granito e per quello che ebbi a dire, nella mia citata nota, posteriore anche all' eurite.

Il Dalmer, dopo avere sostenuta la possibilità del metamorfi-

(1) Descr. pag. 166.

smo del macigno in scisto, e quindi avere acquistato la convinzione dell' età terziaria del granito di monte Capanne; dopo avere riconosciuta, come è evidente, la posteriorità del porfido quarzifero al granito, non dovea poi trovare grande difficoltà a concedere che granito e porfido potessero provenire da unico focolare vulcanico, e che anche appartenessero ad unico periodo vulcanico, ma non nel senso che potessero essere riferiti ad unica eruzione o ad eruzioni promiscue. Egli del resto non ha parlato mai di passaggio di granito a porfido quarzifero; ma, come riporta testualmente il Lotti, egli dice che " il granito passa in modificazioni distintamen- " te porfiriche. „ Ora tra varietà porfiriche del granito e porfido quarzifero c' è abbastanza differenza petrografica, e il Dalmer non si è sognato mai di trascurarla, e tanto meno per l' Elba.

Uno dei fenomeni singolari, diremo quasi strani, nell' isola di Elba era la presenza nel porfido quarzifero di inclusioni di frammenti di roccie eoceniche argillose, marmose o calcaree senza che in esse fosse stato possibile scorgere la benchè minima alterazione: oppure che il porfido circondando uno scoglio di calcari eocenici in questi non avea lasciata la benchè minima traccia di metamorfismo di contatto. Questo fenomeno voleva essere studiato pazientemente da vicino; invece generalmente, dopo averlo appena constatato, si lasciò giocare la fantasia per creare le condizioni più impossibili per spiegarlo.

Ora per quanto ristretto fosse stato il tempo messo a mia disposizione, io ebbi agio di studiare minutamente e colla massima calma questo strano fenomeno e convincermi, che era naturalissima la mancanza di fenomeni di contatto. Infatti il porfido avea incluso le roccie eoceniche, o ne avea circondato gli scogli sporgenti, non quando esso era venuto fuori allo stato igneo; ma quando posteriormente gli agenti atmosferici denudandolo, crearono con esso un *pseudoporfido, un porfido rigenerato,* il quale racchiuse oltre a dei frammenti dello stesso porfido, anche frammenti di tutte quelle roccie che contemporaneamente erano soggette alla stessa azione denudatrice; oppure circondò delle sporgenze preesistenti di

calcari eocenici. Sarà di questo pseudo-porfido che potrà dirsi spesso con sicurezza l' età, ma non certo del porfido normale.

" È chiaro che se all' Elba oltre all' eocene fossero rappresen-
" tati terreni più giovani, anche con questi si sarebbero constata-
" ti analoghi fenomeni, e ritenendo il pseudo-porfido per un vero
" porfido, si sarebbe dovuto riportare l' età di questo, molto più
" avanti al miocene, al pliocene e forse anche al quaternario. In-
" vece spiegata la vera origine del pseudoporfido e la sua distin-
" zione dal vero porfido, l' età di quest' ultimo è resa completa-
" mente indipendente dall' eocene e sicuramente anteriore ad es-
" so; e per conseguenza, per coloro che volessero sostenere una
" unità di massa nelle differenti roccie feldspatiche elbane, verreb-
" be così a mancare il principale argomento per ritenere terziario
" il granito di monte Capanne. „ (1)

Dei tanti filoni di porfido osservati, abbiano essi sorpreso o lasciati indifferenti gli illustri visitatori dell' Elba, nessuno ha potuto lasciarmi il sicuro convincimento che realmente trattisi di filone attraverso le roccie eoceniche. Non mi si adduca poi ad esempio il Capo Poro. La stessa sezione che ne dà il Lotti (2) non può lasciare a nessuno la convinzione di trattarsi di apofisi del porfido attraverso le roccie eoceniche. Studiando da vicino il Capo Poro, scorgesi che quegli strati eocenici non penetrano che sino ad una certa profondità dentro agli avallamenti o insenature del porfido, e che spesso a spese del porfido e delle roccie eoceniche si sono formate delle breccie che vi rendono ancora più oscure le relazioni stratigrafiche.

Così anche della località Ghiaie, presso Portoferraio (3) il Lotti dà una sezione, che anche a chi non sia stato mai sul posto, apparirà poco naturale. Quella figura, se mai, potrebbe darci una idea schematica della prospettiva del luogo, non certo una sezione. Infatti le diverse roccie indicate per eoceniche non formano

(1) Dalla mia citata nota nei Rend. dell' Acc. dei Lincei pag. 274.

(2) Descr. d. i. d' Elba pag. 161 fig. 40.

(3) Loc. cit. pag. 155 fig. 34.

che piccoli riempimenti nelle insenature del porfido, e scompariscono totalmente a pochi metri dalla spiaggia.

In questa località è evidente la formazione del pseudoporfido a spese del porfido normale, del quale si notano ancora i frammenti tuttora intatti. In questo pseudoporfido sono inclusi frammenti di marmo e argilla dell' eocene, naturalmente senza alcun fenomeno di contatto. Talvolta gli elementi vi sono così grossi da venire adottato dallo stesso Lotti il nome di conglomerato.

Ma ritornando a queste azioni di contatto, che appunto mancano, il Lotti (1) dice, che forse " tali azioni, benchè non profonde, sono più frequenti di quello che non si crede, ed uno studio petrografico, su questo soggetto sarebbe in vero desiderabile. " Certamente: dapertutto dove roccie eoceniche vennero racchiuse nel pseudoporfido, si osserveranno le pretese azioni di contatto; come lo scolorimento dei ciottoli calcari, per un decimetro di profondità; come la creduta silicizzazione degli scisti argillosi, che si stemperano però ancora benissimo nell'acqua. Ma a nessun petrografo verrà in mente di studiare questo argomento, per perder tempo. Esso è tanto evidente ad occhio nudo, che non val davvero la pena di ricorrere al microscopio per confermarlo. Guai se tutti i quesiti della geologia dovessero risolversi al microscopio. Ci ha ben altri compiti la Petrografia!

Da quello che ho svolto risulta che le prove adottate sinora per dimostrare l'età terziaria del granito di monte Capanne e del porfido della parte media dell'isola, si poggiano su basi assai deboli. Per chi sia preoccupato da un' idea preconcetta, saranno credute abbastanza forti, specialmente contando nel loro mutuo appoggio; ma per altri, che tale idea preconcetta non abbia, e tenga presente invece la geologia del resto delle isole tirreniche e del continente, non lo faranno cambiare davvero d' avviso.

Dell' eurite avrò occasione di occuparmi in un mio prossimo lavoro. Qui due parole di risposta ad un appunto del Lotti.

(1) Ultima recenzione pag. 10.

Parlando degli indizi microscopici che mi confermavano nell' ipotesi di considerare la eurite come una roccia metamorfica, indicavo la caolinizzazione del feldspato, che invece di procedere dall'esterno all'interno, viceversa andava dall'interno verso l'esterno, quasi ad avvertirci che non è la parte limpida la più antica; ma che invece il feldspato già alterato per azioni successive subì una specie di rifusione, rendendosi limpido. Il Lotti opponendosi a questa deduzione dice " che è notorio il fatto che frequentemente i feld- " spati delle roccie vulcaniche presentano la così detta struttura " zonata con acidità crescente dall' interno verso l' esterno per cui " verso il centro sono più facilmente decomponibili „ (1).

Sorprende invero che il Lotti, che mostra tante profonde conoscenze petrografiche non abbia mai intrapreso lo studio di quelle quistioni, che secondo lui sarebbero degne dell'esame microscopico e che poi, in quest' ultima circostanza, abbia dimenticato che nella quistione della successione delle zone di acidità diversa, essendo vero quanto egli asserisce, è pur troppo frequentissimo il caso contrario; ma nell' uno o nell' altro caso, questa variazione di acidità non può sfuggire al petrografo, perchè accompagnata da una variazione delle proprietà ottiche.

Per chiudere. Sarò lietissimo se nuovi fatti possono modificare la mia opinione, e dare ragione piena all' ipotesi sostenuta dall' egregio amico ing. Lotti; ma sino a che la discussione si manterrà nel solo campo accademico, se risponderò, sarà sempre a malincuore, essendo in me ferma la convinzione, che non varranno le mie spiegazioni a stradicare un' idea preconcetta; la quale del resto non pregiudica la fama di distinto geologo in cui è tenuto il Lotti presso tutti, e con particolare affetto da me stesso.

(1) Ultima recensione pag. 9.

INDICE DEL VOL. V, SERIE IV.ª